Beugung langsamer Elektronen und Elektronenspektroskopie an den Adsorptionssystemen Fe(110), Fe(110) gestuft Fe(111) / CO, CO_2

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Heinrich Behner
aus Hagenau

1986 № 280

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0009

Beugung langsamer Elektronen und Elektronenspektroskopie an den Adsorptionssystemen Fe(110), Fe(110) gestuft, Fe(111) / CO, CO_2

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten

der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Heinrich Behner

aus Hagenau

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.06.1986

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. K. Brodersen
Erstberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H.-J. Freund

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1983 bis März 1986 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Ermöglichung dieser Arbeit, das große Interesse während der Durchführung und die intensive Diskussion der Ergebnisse. Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund danke ich für die Ermöglichung der Messungen bei der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) in Berlin und für seine wertvollen Ratschläge bei der Interpretation der Meßergebnisse. Mein besonderer Dank gebührt Herrn Dipl. Phys. H. Kuhlenbeck und Herrn Dipl. Phys. B. Bartos, ohne deren Einführung in den experimentellen Aufbau bei BESSY die Messungen unmöglich gewesen wären. Einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen der Arbeit leisteten die Institutswerkstätten unter der Leitung von Herrn Wallner, Herrn Bergfeld und Herrn Kahlert. Allen Mitarbeitern des Instituts sei gedankt für ihre Mithilfe in Wort und Tat.

Inhalt

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	4
2	Experimentelle Grundlagen	6
2.1	Experimenteller Aufbau im Erlanger Institut	7
2.2	Experimenteller Aufbau bei BESSY in Berlin	9
2.3	Bearbeitung der Daten	12
2.3.1	Datenaufnahme und -bearbeitung an der Erlanger Institutsapparatur	12
2.3.2	Bearbeitung der Daten aus Berlin	15
2.4	Eigenschaften der verwendeten Adsorptive	17
2.4.1	Kohlendioxid	17
2.4.2	Kohlenmonoxid	19
3	Charakterisierung der verwendeten Einkristallflächen	21
3.1	Die Fe(110)-Fläche	21
3.2	Die Fe(111)-Fläche	21
3.3	Die durch Kryptonionenbeschuß aufgerauhte Fe(110)-Oberfläche	25
3.3.1	Erzeugung der Oberflächendefekte bei T = 300 K	26
3.3.2	Erzeugung der Oberflächendefekte bei T < 300 K	29
3.3.3	Das Ausheilen der Oberflächendefekte durch Temperaturerhöhung	29
3.3.4	Diskussion der Ergebnisse	31
3.3.4.1	Die bei Raumtemperatur erzeugten Oberflächendefekte	32
3.3.4.2	Die bei T < 300 K erzeugten Oberflächendefekte	38
3.3.4.3	Der Temperungsvorgang	39
4	Ergänzende Untersuchungen am System Fe(110), Fe(110) gestuft / CO,CO_2	41
4.1	Das System Fe(110), Fe(110) gestuft / CO	41
4.2	Das System Fe(110) gestuft / CO_2	47

		Seite
5	Untersuchungen am System Fe(111) / CO, CO_2 an der Apparatur im Erlanger Institut	51
5.1	Das System Fe(111) / CO	51
5.1.1	UP-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion	51
5.1.2	Versuche zur Messung der Zerfallskinetik bei T > 300 K	65
5.1.3	EEL-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion	69
5.1.4	Beugung langsamer Elektronen	76
5.2	Das System Fe(111) / CO_2	77
5.2.1	UP-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion	77
5.2.2	EEL-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion	98
5.2.3	Beugung langsamer Elektronen	107
6	Untersuchungen am System Fe(111) / CO_2 bei BESSY	108
6.1	Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie, Meßergebnisse und Diskussion	108
6.1.1	Die reine Fe(111)-Oberfläche	111
6.1.2	CO_2-Adsorption bei 85 K	116
6.1.3	Reaktion des CO_2 auf der Oberfläche	123
6.1.4	CO_2-Adsorption bei 140 K und 250 K	125
6.1.5	CO_2-Adsorption bei 100 K	137
6.1.6	Vergleich der Resultate mit denen aus dem Erlanger Institut	140
7	Zusammenfassung	141
8	Literatur	143

Abkürzungen

UHV	Ultrahochvakuum
QMS	Quadrupolmassenspektrometer
TPTD	Temperaturprogrammierte thermische Desorptionsspektroskopie
WS;ES	Winkelserie; Energieserie
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
PES	Photoelektronenspektroskopie
ARPES	Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
EELS	Elektronenenergie-Verlustspektroskopie
LEED	Beugung langsamer Elektronen
L	Langmuir (Angabe der Gasdosis), $1L = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Pa·s

1 Einleitung und Problemstellung

Das Studium der Wechselwirkung zwischen Gasen und Festkörpern bildet den Schlüssel zum Verständnis der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse, welche für zahlreiche industrielle Prozesse von größter Wichtigkeit ist. Zwei Beispiele solcher Prozesse sind die durch Eisen katalysierte Ammoniak-Synthese nach Haber-Bosch /1/ und die Kohlenwasserstoffsynthese nach Fischer-Tropsch /2/.

Die diesbezügliche Grundlagenforschung bewegt sich in den meisten Fällen in Druck- und Temperaturbereichen weit entfernt von der praktischen Anwendung, um einfache und überschaubare Modellsysteme untersuchen zu können. Sie beschreitet prinzipiell zwei verschiedene Wege:

a) Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit polykristallinen Oberflächen, z.B. dünnen Metallfilmen
b) Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit einkristallinen Oberflächen.

Nicht zuletzt aus experimentellen Gründen liegt das Hauptaugenmerk beim Vorgehen gemäß a) auf der Reaktivität des Systems (chemische Seite), während mit Hilfe von b) eher Rückschlüsse auf Adsorptionsgeometrien und Bindungsverhältnisse (physikalische Seite) möglich sind.

Eine Kombination beider Wege wird im hiesigen Institut beschritten; so wurde die Wechselwirkung von polykristallinen Eisenfilmen mit CO /3,4,5/ und CO_2 /6,7,8/ ebenso wie die Wechselwirkung von CO mit Fe(111) /9,10/ und von CO, CO_2 mit Fe(110) /9,11/ untersucht.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortführung der von Spieß /11/ begonnenen Untersuchungen am System Fe(110)/CO_2, CO und Fe(110) "aufgerauht" /CO_2, CO dar und zwar unter zwei Hauptgesichtspunkten:

- Charakterisierung der durch Kryptonionenbeschuß "aufgerauhten" Fe(110)-Oberfläche, deren Adsorptionsverhalten sich deutlich von dem der glatten Fe(110)-Fläche unterscheidet.

- Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Fe(111)-Oberfläche, die die "rauheste" der niedrig indizierten Fe-Einkristallflächen darstellt.

2 Experimentelle Grundlagen

Im folgenden soll kurz auf die im Rahmen dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen experimentellen Methoden eingegangen werden.

- Beugung langsamer Elektronen (LEED)
  Mit Hilfe der Elektronenbeugung können Aussagen über die langreichweitige Ordnung von Oberflächenatomen bzw. adsorbierten Teilchen gemacht werden. Eine genaue Bestimmung von Atompositionen erfordert die Auswertung der Reflexintensitäten mit geeigneten theoretischen Modellen und oftmals großem Rechenzeitaufwand. Bei der verwendeten Apparatur ist die instrumentelle Konzeption eher auf eine Interpretation der Reflexpositionen bzw. der Reflexprofile ausgelegt, wodurch die Informationen auf die Oberflächensymmetrie und bestimmte Oberflächendefekte beschränkt werden. Durch die begrenzte Kohärenzzone des Elektronenstrahls wird der Oberflächenbereich, der diesbezüglich untersucht werden kann, auf ca. 10nm mal 10nm eingeschränkt /41/.
- Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS)
  Diese Spektroskopieart erlaubt Rückschlüsse auf die Bindungsenergie besetzter Elektronenzustände und damit auf die elektronische Struktur der untersuchten Probe. Aufgrund der geringen Austrittstiefe der Elektronen bei der verwendeten He(I)-Strahlung sind die Informationen oberflächenspezifisch. Die Anwendung von Synchrotronstrahlung und winkelauflösender Photoelektronenspektroskopie (ARPES) bringt aufgrund der definierten Polarisationsverhältnisse, der durchstimmbaren Photonenenergie, der zusätzlichen Impulsanalyse der Photoelektronen und nicht zuletzt aufgrund des hohen Auflösungsvermögens wesentlich detailliertere Informationen /42/.
- Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS)
  Auch die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie gibt Aufschluß über die elektronische Struktur des untersuchten Systems, da sich Übergänge vom elektronischen Grundzustand in ange-

regte Zustände durch charakteristische Energieverluste der Primärelektronen zu erkennen geben. Die Auflösung von Schwingungsanregung erfordert einen wesentlich höheren experimentellen Aufwand und ist mit der verwendeten Apparatur nicht möglich /43/.

- Augerelektronenspektroskopie (AES)
  Diese Spektroskopieart wurde in vorliegender Arbeit nur als routinemäßige Fingerprinttechnik zur Charakterisierung des Reinheitszustandes der Oberfläche verwendet /41/.

2.1 Experimenteller Aufbau im Erlanger Institut

Das kommerzielle VG-Ultrahochvakuumsystem wurde bereits von Spieß /11/ bzw. Papp /44/ eingehend beschrieben.

Der Basisdruck, erreicht mit Hilfe einer Ionengetterpumpe und einem Titanverdampfer, liegt bei $6 \cdot 10^{-9}$ Pa. Zur Elektronenbeugung dient eine 4-Gitter-LEED-Optik, mit der auch die Elektronenspektren aufgenommen werden. Zur Messung von Austrittspotentialänderungen ist ein piezokeramisch betriebener Schwingkondensator vorhanden. Die Anordnung der einzelnen Komponenten ist in Abb. 1 dargestellt.

Um die Voraussetzungen für die Aufnahme von TPTD-Spektren zu schaffen, wurden folgende Veränderungen an der Apparatur vorgenommen:
Die Sputterkanone wurde an die Position des alten Quadrupolmassenspektrometers (QMS) gesetzt. Auf den nunmehr frei zur Verfügung stehenden Flansch (CF 150) wurde gemäß Abb. 2 der Meßkopf eines neuen QMS der Firma VSW (mit IEEE-Schnittstelle) nebst einer mittels Lineardurchführung verschiebbaren Glasblende angebracht. Durch eine solche Meßanordnung kann verhindert werden, daß bei Temperaturerhöhung der Probe auch Teilchen, die vom Probenhalter stammen, zum Ionisator gelangen und so die Meßergebnisse verfälschen /45/.

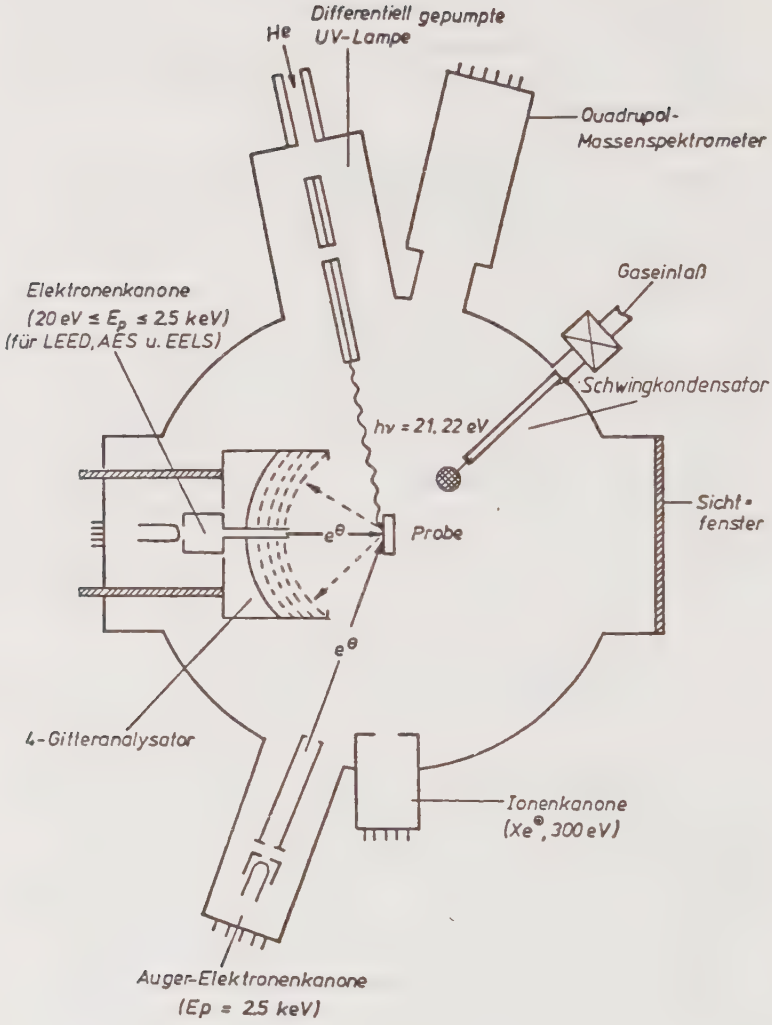


Abb. 1 Aufbau der Apparatur im Erlanger Institut

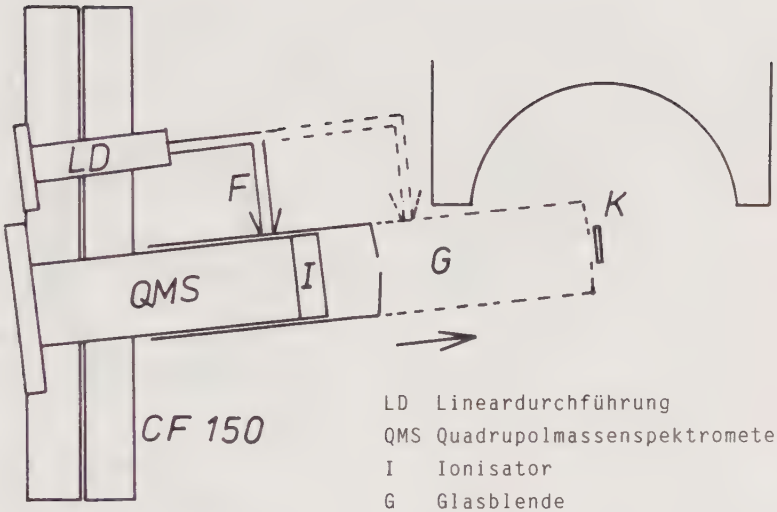


Abb. 2 Vorrichtung zur Aufnahme von TPTD-Spektren

2.2 Experimenteller Aufbau bei BESSY in Berlin

Die Messungen wurden bei der Berliner Elekronenspeicher-ring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) durchgeführt. Einen schematischen Abriss der Erzeugung und Bereitstellung der Synchrotronstrahlung zeigt Abb. 3. An der mit T bezeichneten Stelle tritt die Strahlung in einen Torroid-gittermonochromator, der die weiße Synchrotronstrahlung im Energiebereich von 8 eV bis 200 eV monochromasiert. Das in der Ringebene linear polarisierte Licht tritt dann in die UHV-Apparatur ein, welche schon anderweitig genau beschrieben worden ist /46/.

Die Apparatur ist durch ein Schiebeventil in eine Präparations- und eine Meßkammer getrennt. Das Hauptpumpsystem besteht aus Ionengetterpumpe, Turbomolekularpumpe und Titanverdampfer. Der Basisdruck ist kleiner als $1 \cdot 10^{-8}$ Pa. An der Präparationskammer befinden sich die üblichen Meß- und Prä-

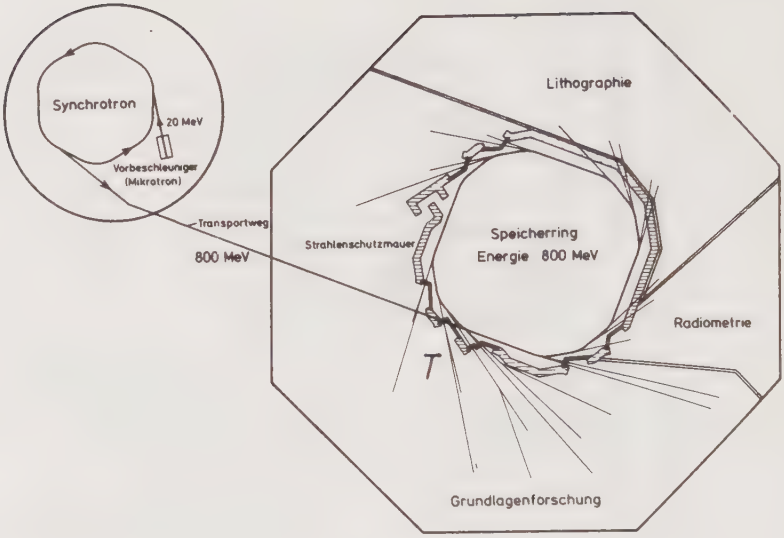
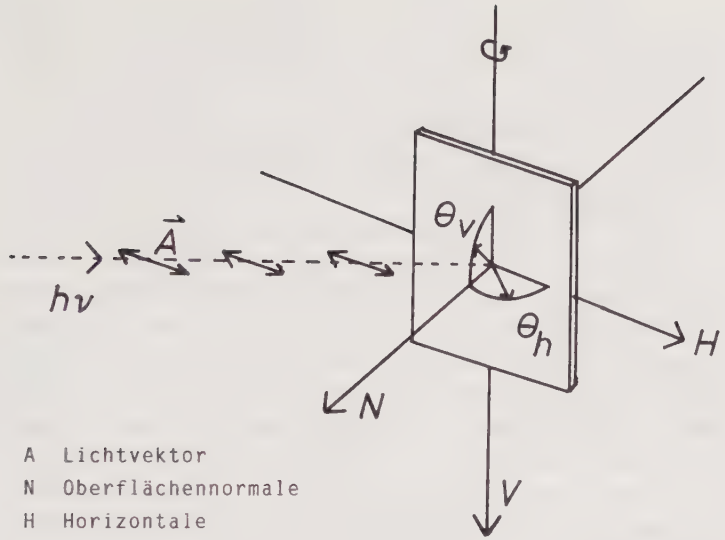


Abb 3 Erzeugung und Bereitstellung der Synchrotronstrahlung bei BESSY

parationseinrichtungen (LEED, QMS, AES, Sputterkanone). Das in der Meßkammer befindliche Analysatorsystem registriert Energie und Impuls der Photoelektronen in der in Abb. 4 dargestellten Weise. Durch Schwenken des Analysators können die Elektronen unter den jeweiligen Polarwinkeln θ_v (vertikal) bzw. θ_h (horizontal) detektiert werden. Durch Drehen des Probenhalters um die Vertikalachse V läßt sich der Einfallswinkel des Lichtes so verändern, daß entweder ein hoher P-Polarisationsanteil (A-Vektor senkrecht zur Oberfläche, streifender Einfall, auch als z-Polarisation bezeichnet) oder ein hoher S-Polarisationsanteil (A-Vektor parallel zur Oberfläche, senkrechter Einfall) vorliegt.

Die Messungen bei BESSY wurden in zwei verschiedene Serien aufgeteilt. Bei der ersten Serie konnte die Temperatur der Probe durch eine Widerstandsheizung, das heißt durch direkten Stromdurchfluß, erhöht werden. Wegen der dickeren Stromzulei-



A Lichtvektor
N Oberflächennormale
H Horizontale
V Vertikale
θ_v vertikaler Polarwinkel, θ_h horizontaler Polarwinkel

Abb. 4 Geometrie der Photoelektronenanalyse

tungen wurde der Wärmeaustausch mit der Umgebung beschleunigt, weswegen bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff minimal nur eine Temperatur von 100 K erreicht werden konnte. Wegen des Fehlens von Glühwendeln ist diese Heizungsart hingegen besonders für die CO_2-Adsorption geeignet (keine Zersetzung). Bis auf die Messungen bei 85 K und 250 K bzw. Raumtemperatur wurden alle in Kapitel 6 beschriebenen Spektren in der ersten Serie aufgenommen. In der zweiten Serie erfolgte das Heizen der Probe durch die Strahlung einer rückseitig angebrachten Wolframglühwendel. Diese Wendel war nicht durch ein Metallgehäuse von dem Apparaturvolumen getrennt (im Gegensatz zur Erlanger Instituts-Apparatur). Bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff konnten aber Temperaturen von 85 K erreicht werden. Wegen des Störeinflusses durch CO_2-Zersetzung werden in Kapitel 6 aus dieser Serie nur Spektren bei einer Adsorptionstemperatur von 85 K bzw. Raumtem-

peratur (unter nachfolgendem Einkühlen auf 250 K) vorgestellt.

2.3 Bearbeitung der Daten

2.3.1 Datenaufnahme und -bearbeitung an der Erlanger Institutsapparatur

Die von Spieß /11/ benutzte Gerätekonfiguration zur Aufnahme der Auger-, EEL- und UP-Spektren wurde im wesentlichen beibehalten. Zur Protokollierung der Daten während der Messung wurde der X-Y-Schreiber durch einen Plotter (YEW PL 1000) ersetzt und eine entsprechende Änderung im Programm "RAMPE" vorgenommen. Ein zusätzlicher Programmteil zur Verfolgung der Zerfallskinetik von adsorbiertem CO (Kapitel 5.1.2) wurde erstellt ("KI-RAMPE") /97/. Zur Bearbeitung und Auswertung der Meßergebnisse ist insbesondere bei EEL- und UP-Spektren die Möglichkeit zur vielseitigen graphischen Darstellung wichtig. Aus diesem Grund wurden aus dem bisherigen Bearbeitungsprogramm "RABPE" alle entbehrlichen Teile gelöscht und ein neues Programm "PLOT" /97/ geschrieben. Dieses Programm wird im Overlay-Verfahren, ebenso wie das Beschriftungsprogramm "SCHREIB" /97/, innerhalb der "RABPE"-Routine aufgerufen (Warmstart /12/). Durch diese Dezentralisierung konnte unter anderem die Anzahl der gleichzeitig zu bearbeitenden Spektren gesteigert werden.

Der Hauptvorteil des neuen Programmes liegt darin, daß nun automatisch "Multiplots", das heißt die Darstellung mehrerer Spektren in einem Bild und in beliebigem Format möglich sind. Weiterhin kann bei UP-Spektren die Fermikante bestimmt werden, zusätzlich sind eventuelle Änderungen des Austrittspotentials rechnergestützt auswertbar. Darauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

Aufgrund der galvanischen Kopplung von Probe und Analysator über das Erdpotential erscheinen bei verschiedenen, aufeinanderfolgenden Messungen alle Signale gleicher Bindungsenergie (bezogen auf das Ferminiveau) trotz eventuell einhergegangener Änderung des Austrittspotentials der Probe bei

gleicher Spannung des Bremsgitters im Analysator. Eine Änderung des Austrittspotentials läßt sich an der Verschiebung der Sekundärelektronenkaskade, das heißt der Breite des Spektrums, ablesen. Hierbei entspricht die Verschiebung der Bremsspannung, bei der jeweils die ersten detektierbaren Elektronen auftreten, direkt einer Änderung des Austrittspotentials. Meßtechnisch bedingt erstreckt sich der Anstieg der Intensität nach dieser Einsatzspannung, ebenso wie der Abfall der Intensität nach der Fermikante, über einen Bereich von mehr als einem Volt. Deswegen wird im Programm jeweils die Geradengleichung der Wendetangenten des Intensitätsanstiegs bzw. des Intensitätsabfalls errechnet und der Schnittpunkt der Geraden mit der Nullinie des Spektrums bestimmt. Der erhaltene Wert repräsentiert dann die Einsatzspannung bzw. die Lage der Fermikante. Dieses Verfahren stimmt mit der graphischen Ermittlung der Fermikante von Spieß weitgehend überein, so daß Bindungsenergiewerte direkt mit solchen aus seiner Arbeit verglichen werden können. Voraussetzung für das obige Verfahren ist das Vorhandensein einer Nullinie im Spektrum.

Hat die Probe ein wesentlich kleineres Austrittspotential als der Analysator, so liegt der Anstieg der Sekundärelektronenkaskade in einem Bereich positiver Bremsspannungen (Saugspannung), in dem die Transmission der Gitteroptik abnimmt. Dies veranschaulicht Abb 5a). In dieser Abbildung ist das N(E)-Spektrum einer mit Sauerstoff belegten Fe(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von dem Bremsgitterpotential (unterer Teil der Abbildung) dem gegenübergestellt, was die integrierende Gitteroptik ursprünglich registriert ($\int$N(E)dE-Spektrum). Das N(E)-Spektrum entsteht durch einfaches elektronisches Differenzieren des eigentlichen Meßsignals (Lock-in-Technik). Deutlich ist im Bereich I die verminderte Transmission (positive Steigung im differenzierten Spektrum) zu erkennen. Die exakte Nullinie findet man im Bereich III, da bei einer Photonenenergie von 21 eV nur Photoelektronen kleinerer kinetischer Energie auftreten können.

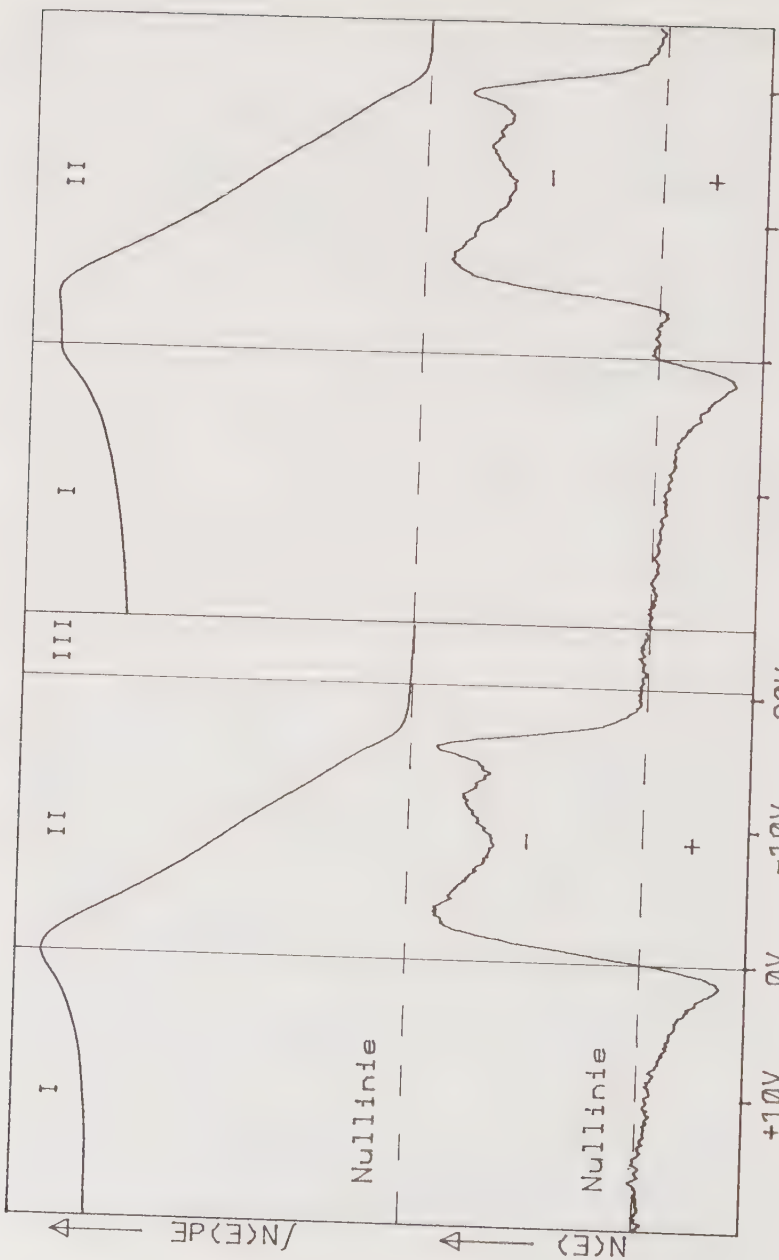


Abb 5 a) UP-Spektren in Abhängigkeit von der Bremsgitterspannung ohne Bias

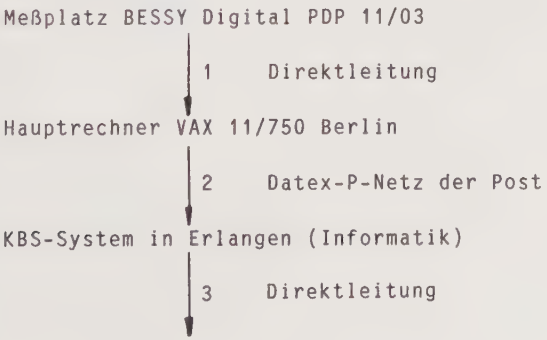
Abb 5 b) UP-Spektren in Abhängigkeit von der

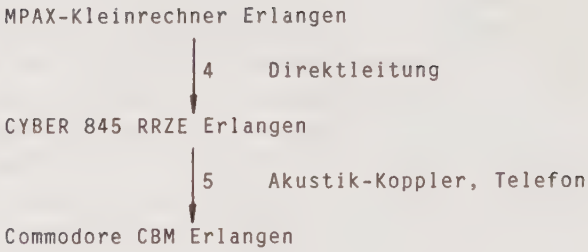
Wird an die Probe eine negative Vorspannung (Bias) angelegt, kann dadurch das gesamte Spektrum zu höheren Bremsspannungen verschoben werden, wodurch der Anstieg der Sekundärelektronenkaskade außerhalb des störenden Bereichs nachlassender Transmission zu liegen kommt (Abb. 5b)). Wählt man kleine Vorspannungen (bis -5 V), so wird das eigentliche Spektrum nicht verändert. Aus Abb. 5 b) läßt sich auch entnehmen, daß es sich bei den Sekundärelektronen um solche aus der Probe handelt, denn aus dem Analysator stammende würden durch die Bias-Spannung nicht beeinflußt.

Obige Überlegungen ergaben zwei Konsequenzen:
- Die UP-Spektren wurden weiter über den Abfall der Intensität an der Fermikante hinaus aufgenommen, um eine exakte Nullinie zu erhalten
- Die Spektren wurden mit einer Vorspannung der Probe gemessen, um Verfälschungen aufgrund geänderter Transmissionseigenschaften im Bereich der Sekundärelektronenkaskade auszuschließen und auch hier eine Nullinie beobachten zu können.

2.3.2 Bearbeitung der Daten aus Berlin

Die in Berlin erhaltenen spektroskopischen Daten mußten zur Weiterverarbeitung und graphischen Darstellung nach Erlangen an den Commodore-Rechner übermittelt werden. Hierzu wurde folgender Weg gewählt:





Die Übertragungsschritte 2, 3 und 4 wurden dankenswerterweise von Herrn Dipl. Mat. A. Polster durch Bereitstellung der notwendigen Hard- und Software ermöglicht. Zu Schritt 5 wurde der von Schäff /10/ installierte Akustikkoppler nebst Übertragungsprogramm verwendet. Da die spektroskopischen Daten natürlich nicht in einer zu den Programmen "RABPE" und "PLOT" kompatiblen Form ankamen, mußte ein Übersetzungsprogramm "UBES" /97/ verfaßt werden. Dieses Programm identifiziert in den übertragenen Daten einzelne Spektren und überprüft die gefunden Zählraten (Counts) auf Überlauf (Übertragungsform aus Berlin i6, in aufsteigender Reihenfolge 0 bis 2^{15}, -2^{15} bis 2^{15} (erster Überlauf) u.s.w.). Die Zählraten werden auf die Lichtintensität normiert (Durchschnitt aller Intensitätsmeßwerte eines Spektrums!) und als real-Feld auf Diskette gespeichert. Die entstehenden Datenfiles sind CBM-kompatibel und werden wie Erlanger Spektrenfiles weiterverarbeitet.

2.4 Eigenschaften der verwendeten Adsorptive

Zum Vergleich mit den eigenen spektroskopischen Ergebnissen sind in diesem Abschnitt die He(I)-Photoelektronenspektren der Gase CO_2 und CO /37/ sowie räumliche Darstellungen der Molekülorbitale im Valenzbereich /38/ dargestellt. Die Energiewerte in Abbildung 7 und Abbildung 9 beziehen sich auf au (atomic units, 1 au = 27,2 eV). Für die in vorliegender Arbeit beschriebenen Experimente wurden Reinstgase der Firma Linde verwendet (Reinheit 99,99%).

2.4.1 Kohlendioxid

Kohlendioxid ist ein lineares, dreiatomiges Molekül der Symmetrie $D_{\infty h}$. Der Kondensationsdruck bei 77 K beträgt $2 \cdot 10^{-6}$ Pa /39/. In Abb. 6 ist ein He(I)-Photoelektronenspektrum des gasförmigen CO_2 dargestellt; Abb. 7 zeigt die Molekülorbitale im Valenzbereich.

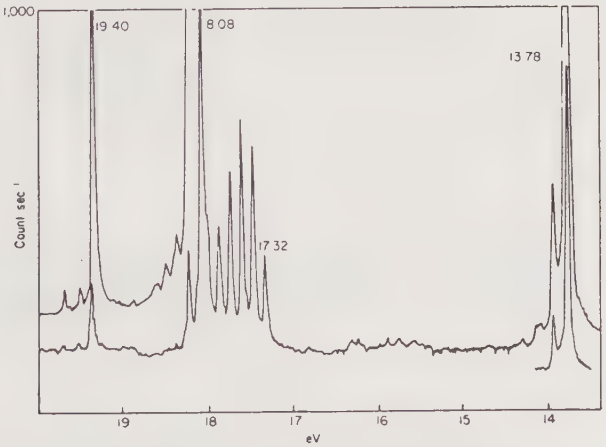
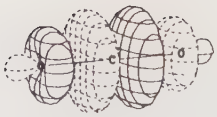
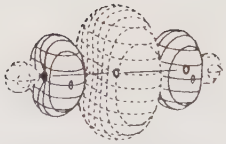


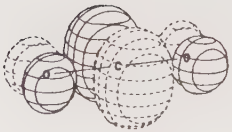
Abb. 6 He(I) UP-Spektrum des gasförmigen CO_2 /37/



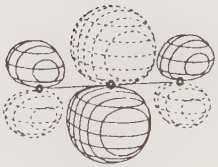
$4\sigma_u$ E= 0.3365



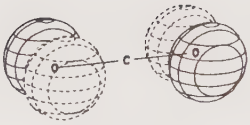
$5\sigma_g$ E= 0.2453



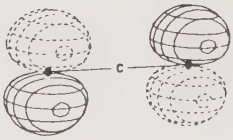
$2\pi_u$ E= 0.2057



$2\pi_u$ E= 0.2057

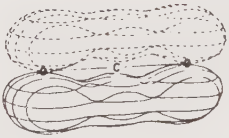


$1\pi_g$ E=-0.5443

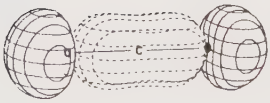


$1\pi_g$ E=-0.5443

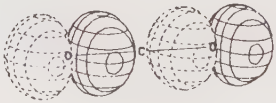
$1\pi_u$ E=-0.7149



$1\pi_u$ E=-0.7149

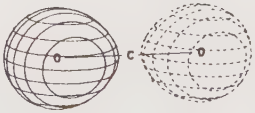


$4\sigma_g$ E=-0.8002



$3\sigma_u$ E=-0.7434

$3\sigma_g$ E=-1.5447



$2\sigma_u$ E=-1.4770

Abb. 7 Molekülorbitale von CO_2 /38/

Die adiabatischen Ionisierungspotentiale nach Abb. 6 sind:

$1\pi_g$	:	13,78 eV
$1\pi_u$	:	17,32 eV
$3\sigma_u$	:	18,08 eV
$4\sigma_g$	:	19,40 eV

Während der CO_2-Dosierung kann im Druckbereich zwischen $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa und $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Pa ein erhöhter CO-Partialdruck in der Apparatur beobachtet werden. Dies ist vermutlich auf Zersetzung des CO_2 oder auf eine Verdrängungsreaktion (Memory-Effekt) in der Ionengetterpumpe zurückzuführen. Da CO_2 auch an glühenden Heizfäden unter Bildung von CO zerfallen kann, wurde bei CO_2-Zugaben außerhalb obigen Druckbereiches gearbeitet, und Filaments wurden, wenn möglich, abgeschaltet.

2.4.2 Kohlenmonoxid

CO besitzt ein Dipolmoment von $3{,}74 \cdot 10^{-31}$ Cm /40/ mit der positiven Ladung am Sauerstoff (Symmetrie $C_{\infty v}$). Abb. 8 zeigt ein He(I)-Photoelektronenspektrum des gasförmigen CO, Abb. 9 die Molekülorbitale im Valenzbereich.

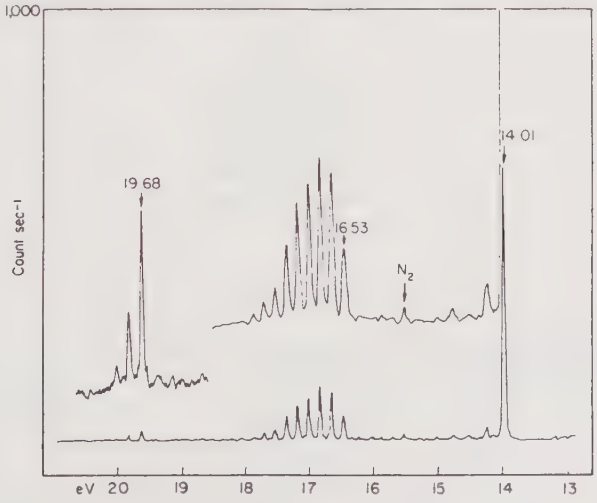


Abb. 8 He(I) UP-Spektrum des gasförmigen CO /37/

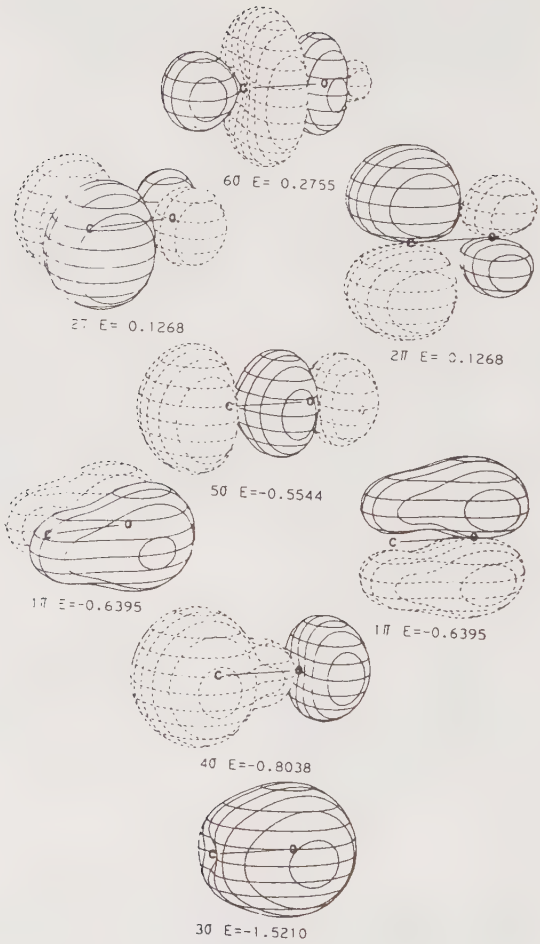


Abb. 9 Molekülorbitale von CO /38/

Die adiabatischen Ionisierungspotentiale nach Abb. 8 sind:

5σ	:	14,01 eV
1π	:	16,53 eV
4σ	:	19,68 eV

3 Charakterisierung der verwendeten Einkristallflächen

Zur Anwendung kamen drei verschiedene Einkristalloberflächen des kubisch raumzentrierten α-Fe (bcc), das bis 1180 K stabil ist /13/. Die Gitterkonstante beträgt 0,286 nm.

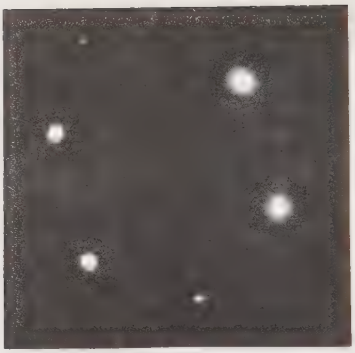
3.1 Die Fe(110)-Fläche

Da die (110)-Fläche bereits zwei Jahre im UHV behandelt worden war, bereitete die Reinigung keine Probleme. Durch Edelgasionenbeschuß (Sputtern, 450 eV, 1μA/cm^{-2}) und nachfolgendes Tempern bei 600 K sanken die Oberflächenverunreinigungen , ebenso wie bei der "aufgerauhten" (110)-Fläche, unter die AES-Nachweisgrenze. Abb. 10 zeigt zwei typische LEED-Bilder der getemperten Fe(110)-Fläche bei zwei verschiedenen Elektronenenergien. In Abb. 11 ist die Zuordnung des Beugungsbildes (reziprokes Gitter) zu einem Bild des Kugelmodells der (110)-Oberfläche dargestellt. Die Geometrie der Oberflächenatome ist fast hexagonal, es handelt sich um die dichtestgepackte Fläche im α-Fe (Zahl der Atome pro m²: $N_{(110)} = 1{,}72 \cdot 10^{19}$ m^{-2}).

3.2 Die Fe(111)-Fläche

Der parallel zur (111)-Fläche geschnittene Fe-Einkristall war längere Zeit unter Lufteinfluß aufbewahrt worden und erforderte deshalb eine Reinigungszeit von ca. drei Monaten. Die relativ offene Oberfläche ist im allgemeinen nachweislich stark durch Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff und Phosphor verunreinigt, wobei die letzteren Elemente auch im Inneren des Kristalls gelöst sind und durch Heizzyklen an die Oberfläche gebracht werden können /14/.

Beim hier verwendeten Einkristall war anfangs die Oberfläche hauptsächlich durch Stickstoff verunreinigt, wie das Auger-Spektrum in Abb. 12 a) zeigt. Durch Sputtern bei Raumtemperatur ließ sich dieser Stickstoff entfernen, trat aber durch Diffusion aus dem Inneren bei Erwärmen wieder an die Oberfläche. Dieser Effekt ist auch aus der Literatur bekannt /15/.



U_b = 121,6 V U_b = 225,6 V

Abb. 10 Zwei typische LEED-Bilder der Fe(110)-Fläche

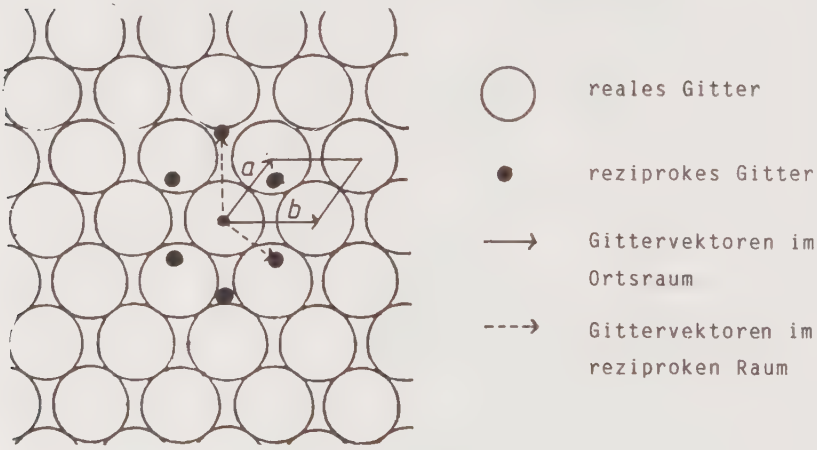


Abb. 11 Zuordnung des LEED-Bildes zur Fe(110)-Fläche
Gittervektoren:
b = 0,286 nm
a = 0,248 nm

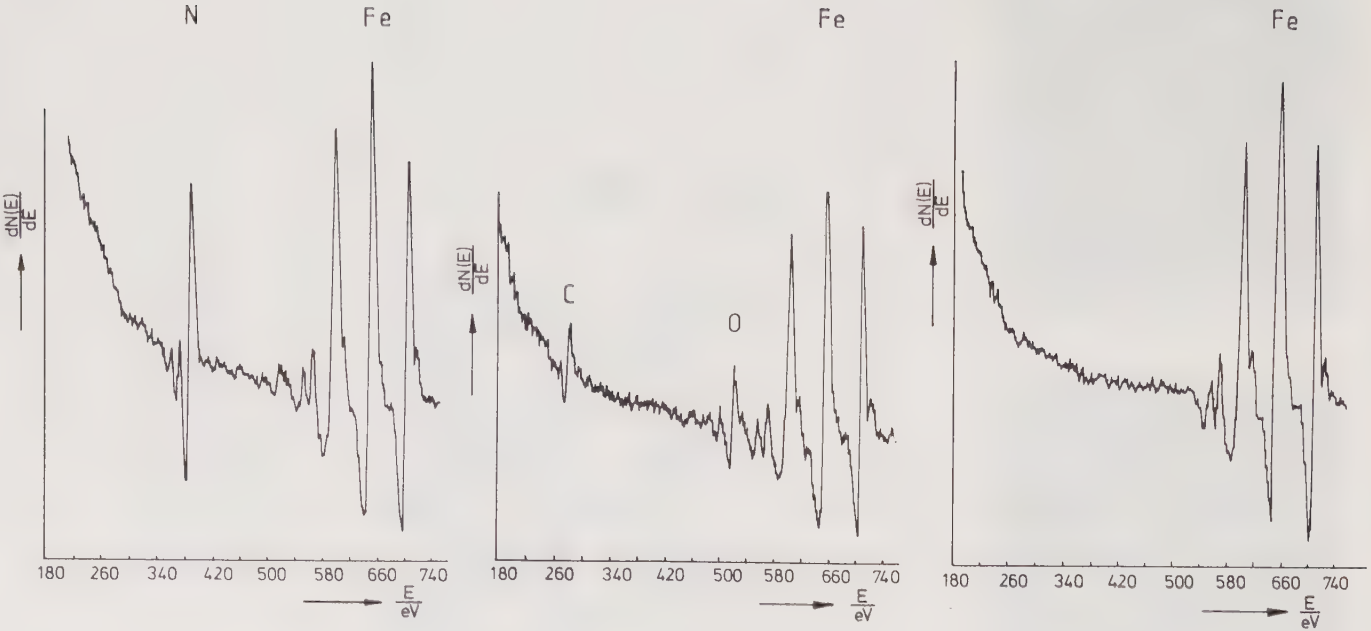
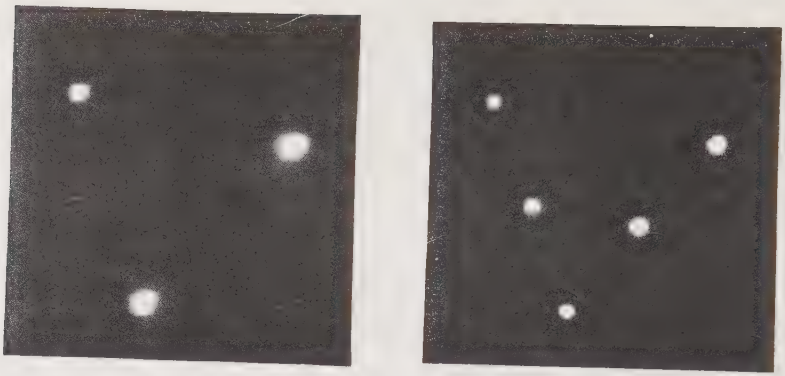


Abb. 12 Auger-Spektren einer Fe(111)-Oberfläche in verschiedenen Reinheitszuständen



U_b = 27,0 V

U_b = 120,0 V

Abb. 13 Zwei typische LEED-Bilder der Fe(111)-Fläche

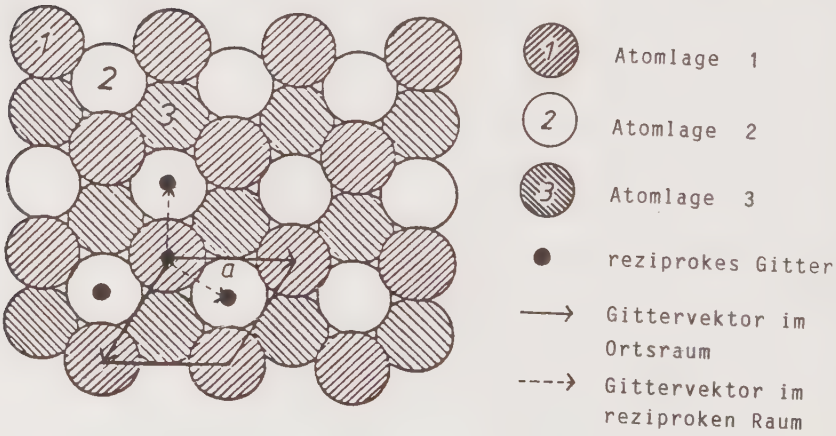


Abb. 14 Zuordnung des LEED-Bildes zur Fe(111)-Fläche
a = 0,405 nm
Atomlage 1: an der Oberfläche
Atomlage 2: 0,08 nm unter Atomlage 1
Atomlage 3: 0,16 nm unter Atomlage 1

Nachdem durch längere Heiz- und Sputterzyklen die oberflächennahe Region von Stickstoff gesäubert worden war, lagen als Hauptverunreinigungen noch Kohlenstoff und Sauerstoff (in geringem Maße auch Schwefel) vor, wie Abb. 12 b) zeigt. Um zu einer sauberen Oberfläche zu gelangen, hat sich folgendes Verfahren bewährt:

Aufheizen des Kristalls bis 900 K , dann Edelgasionenbeschuß (450 eV, 1µA/cm^{-2}) während des Abkühlens auf 350 K (ca. 30 - 45 Minuten), Abpumpen des Edelgases und Tempern des Kristalls bei 600 K (15 Minuten). In Abb. 12 c) ist das Auger-Spektrum einer so behandelten, sauberen Fe(111)-Oberfläche zu sehen.

Abb. 13 zeigt zwei typische LEED-Bilder der (111)-Fläche bei zwei verschiedenen Elektronenenergien. In Abb. 14 ist wieder die Zuordnung von reziprokem zu realem Gitter dargestellt. Die (111)-Fläche hat eine sehr große Elementarmasche und dementsprechend wenig Atome pro m^2 : $N_{(111)} = 0{,}7 \cdot 10^{19}$ m^{-2}. Hierbei muß jedoch bedacht werden, daß die in tieferen Lagen der recht offenen Oberfläche befindlichen Atome 2 und 3 möglicherweise ebenfalls mit adsorbierten Teilchen wechselwirken können.

3.3 Die durch Kryptonionenbeschuß aufgerauhte Fe(110)-Oberfläche

Das als übliche Reinigungsmethode von Metalloberflächen gebräuchliche Sputtern entfernt nicht nur Fremdatome, sondern bewirkt auch eine Zerstörung der Oberflächenstruktur. Eine empirische Formel zur groben Abschätzung der von den Edelgasionen verursachten Zerstörungstiefe l (in nm) wurde von Harper et al. /16/ angegeben:

$$l = 0{,}011\ W_t E^{2/3} / [\varrho_t (Z_i^{1/4} + Z_t^{1/4})^2] \qquad \text{mit:}$$

W_t bzw. ϱ_t : Atomgewicht bzw. spezifisches Gewicht der Probe

E : Ionenenergie in eV

Z_i bzw. Z_t : Ordnungszahlen von Edelgas bzw. Probenmaterial

Die Formel gilt für Ionenenergien von 200 eV bis 1000 eV, das spezifische Gewicht ist hier als dimensionslose Größe einzusetzen (amerikanisch: Verhältnis zum spezifischen Gewicht des Wassers). Mit Eisen als Probe und Krypton als Sputtergas (450 eV) errechnet sich ein l von ca. 2 nm.

Durch Sputtern erzeugte Oberflächendefekte bewirken eine Erhöhung der katalytischen Aktivität /17/. So konnte bei der durch Ionenbeschuß aufgerauhten Fe(110)-Fläche bei 77 K eine adsorptive Wechselwirkung mit CO_2 beobachtet werden, während sich die glatte Oberfläche bezüglich einer Adsorption als inert erwies /18/.

Es hat sich herausgestellt, daß solche Sputterdefekte im allgemeinen statistischer Art sind, das heißt, auf der Oberfläche entstehen bezüglich Abmessung und Lage regellos verteilte Defektzonen /19,20/. Im Fall einer Ni(110)-Fläche wurde eine Facettierung beobachtet /21/. Durch eine LEED-Analyse sollten nähere Aussagen über die sputterinduzierten Oberflächendefekte auf der Fe(110)-Fläche ermöglicht werden, die unter folgenden Bedingungen hergestellt wurden:

Senkrechter Beschuß mit 450 eV-Kr^+-Ionen, Sputterstromdichte ca. 1µA/cm^{-2}, Kr-Druck in der Apparatur ca. $2{,}6 \cdot 10^2$ Pa.

3.3.1 Erzeugung der Oberflächendefekte bei T = 300 K

Nach einer Sputterzeit von 45 Minuten kann im LEED-Bild ein charakteristisches Aufspalten einzelner Reflexe in Dubletts beobachtet werden, was Abb. 15 b) veranschaulicht. Abb. 15 a) zeigt im Vergleich dazu das Beugungsbild einer getemperten Fe(110)-Fläche bei der gleichen Elektronenenergie von 121,6 eV. Eine kontinuierliche Änderung der Elektronenenergie bewirkt einen periodischen Wechsel der Reflexpro-

file zwischen scharfen Singletts und Dubletts. In Abb. 16 ist dieses Verhalten am Beispiel des (00)-Reflexes zu sehen. Der (00)-Reflex ist normalerweise durch den Probenträger verdeckt, deswegen wurde die Einfallsrichtung der Elektronen um 7° zur Oberflächennormalen geneigt.

Ähnliche Effekte zeigen sich auch an den übrigen Beugungsreflexen. In folgender Tabelle sind die charakteristischen Elektronenbeschleunigungsspannungen dargestellt, bei denen der (00)-Reflex bzw. der (01)-Reflex als scharfes Singlett bzw. Dublett auftritt :

(00)-Reflex		(01)-Reflex	
Singlett	Dublett	Singlett	Dublett
10,0 V	21,3 V	70,5 V	95,6 V
35,9 V	64,4 V	123,1 V	151,2 V
89,1 V	122,1 V	196,4 V	293,9 V
147,0 V			
226,9 V			

Tabelle 1

Eine Verschiebung des Kristalls senkrecht zum Elekronenstrahl bewirkt keine Veränderung des LEED-Bildes. Die oben beschriebenen Effekte sind auch schon nach Sputterzeiten von 20 Minuten zu sehen. Sputtert man nur 10 Minuten, so tritt kein Intensitätsminimum zwischen den beiden Einzelreflexen eines Dubletts auf. Die Reflexprofile wechseln energieabhängig zwischen kreisförmig und zigarrenförmig; die Orientierung der Zigarrenlängsachse entspricht genau der Splittingrichtung nach längeren Sputterzeiten.

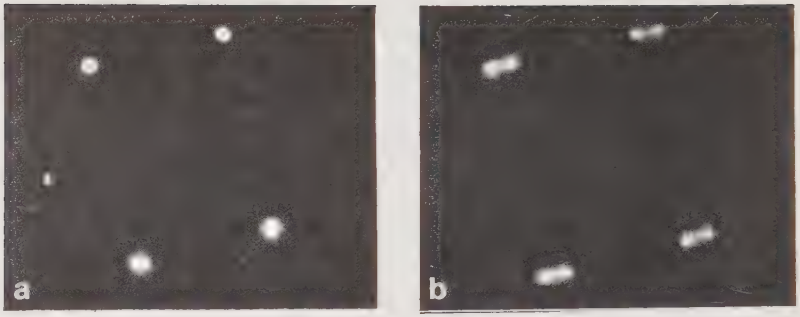


Abb. 15 LEED-Bilder der glatten Fe(110)-Fläche a) und der durch Ionenbeschuß aufgerauhten Fe(110)-Fläche b)

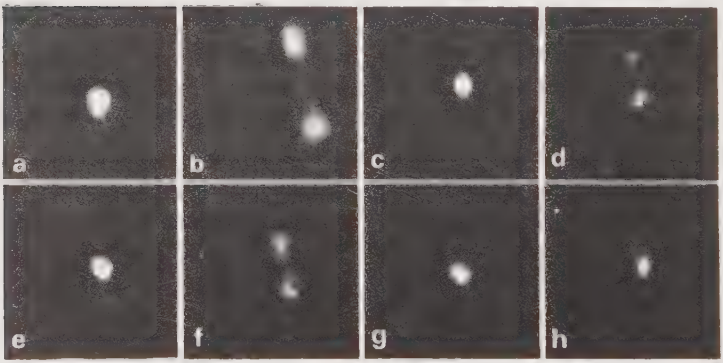


Abb. 16 Reflexprofile des (00)-Reflexes in Abhängigkeit von der Elektronenenergie
a) 10,0 eV; b) 21,3 eV; c) 35,9 eV; d) 64,4 eV
e) 89,1 eV; f) 122,1 eV; g) 147,0 eV; h) 226,9 eV

3.3.2 Erzeugung der Oberflächendefekte bei T < 300K

Beim Absenken der Sputtertemperaturen bis auf 220 K sind die Effekte die gleichen wie unter 3.3.1 beschrieben. Bei Sputtertemperaturen unter 220 K sieht man zunächst wieder zigarrenförmige Reflexprofile im Wechsel mit scharfen, kreissymmetrischen. Mit weiter sinkender Sputtertemperatur geht schließlich die definierte Aufspaltungsrichtung zugunsten einer kreissymmetrischen Verbreiterung verloren. Sputtert man bei 77 K, so ist von einer definierten Aufspaltungsrichtung nichts mehr zu sehen, die Reflexprofile wechseln periodisch zwischen kreissymmetrisch scharf und diffus. In Tabelle 2 sind die Spannungen vermerkt, bei denen der (00)-Reflex scharf zu beobachten ist:

(00)-Reflex			
Singlett			
8,9 V	36,3 V	74,5 V	94,0 V
144,8 V	162,1 V	215,3 V	254,7 V

Tabelle 2

3.3.3 Das Ausheilen der Oberflächendefekte durch Temperaturerhöhung

Hält man die mit Defekten versehene Oberfläche mehrere Stunden bei Raumtemperatur, so zeigt sich im LEED-Bild keine Veränderung. Bei Temperaturerhöhung geht die defekte Oberfläche durch Ausheilvorgänge wieder in die ungestörte (110)-Fläche über, was sich im LEED-Experiment verfolgen läßt. Abb. 17 a) zeigt die schon aus Abb. 15 b) bekannte Defektstruktur nach einer Temperaturerhöhung auf 328 K. Deutlich ist noch ein Intensitätsminimum zwischen den zu einem Dublett gehörenden Teilreflexen zu sehen. Im Verlauf weiterer Temperaturerhöhung beobachtet man zigarrenförmige Reflexe (Abb. 17 b) T = 373 K), wobei auch der Aufspaltungswinkel nach und nach immer kleiner wird. Bei 513 K ist schließ-

lich ein LEED-Bild zu sehen, das dem der ungestörten Oberfläche entspricht (Abb. 17 c)).

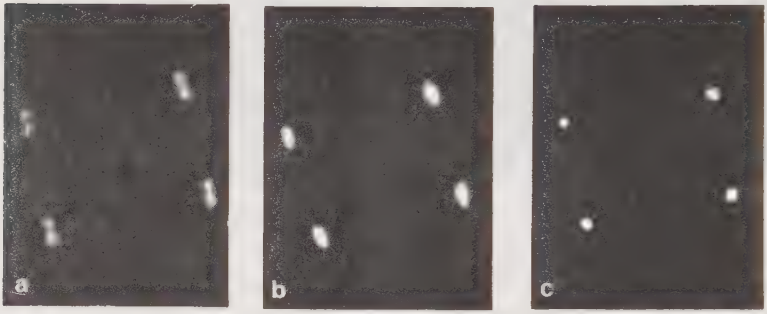


Abb 17 Elekronenbeugungsbilder beim Tempern der Defektstruktur. a) T = 328 K, b) T = 373 K, c) T = 513 K

Der Temperungsvorgang läßt sich auch durch Messung der Austrittspotentialänderung der Oberfläche verfolgen. In Abb. 18 sind die mit Hilfe der Schwingkondensatormethode erhaltenen Meßwerte bei diskontinuierlicher Temperaturerhöhung (durchgezogene Linie) denjenigen bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung (gepunktete Linie, Aufheizrate ca. 10 K min^{-1}) gegenübergestellt. Die gestrichelte Linie entsteht durch Auftragung der Endwerte der Austrittspotentialerhöhung aus der durchgezogenen Linie gegen die jeweilig erreichten Temperaturen.

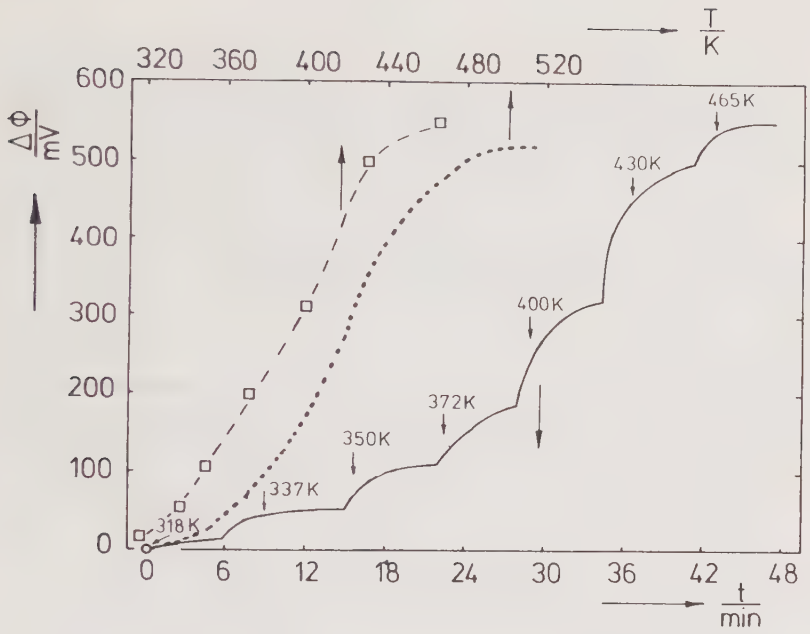


Abb. 18 Austrittspotentialänderung beim Tempern der Defektstruktur

3.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Die in LEED-Experimenten beobachteten Intensitäten lassen sich in folgender Form darstellen:

$$I \sim |F|^2 \cdot |G|^2$$

Der Formfaktor F enthält das Streuvermögen der Atomanordnung in der Elementarzelle und ist im wesentlichen für die Intensität der gebeugten Strahlung maßgeblich, während der Gitterfaktor G die periodische Anordnung identischer Streubereiche repräsentiert und die möglichen Winkel, unter denen gebeugte Intensität zu beobachten ist, festlegt.

Die Interpretation von Intensitäten bei der Elektronenbeugung erfordert im allgemeinen dynamische Modelle (starke Wechselwirkung, Mehrfachbeugung, inelastische Prozesse ⇀ Formfaktor). Beschränkt man sich jedoch auf eine Auswertung der Reflexpositionen und der Reflexprofile (⇀ Gitterfaktor),

so ist in den meisten Fällen eine kinematische Beugungstheorie ausreichend /22/. Alle regelmäßigen (und auch statistischen) Oberflächendefekte beeinflussen das Profil einzelner Reflexe in charakteristischer Weise. Die Methode des SPA-LEED (spot-profile-analysis-LEED) hat sich in neuerer Zeit besonders durch instrumentelle Verbesserungen (große Transferweiten) immer mehr verbreitet /23,24/.

3.3.4.1 Die bei Raumtemperatur erzeugten Oberflächendefekte

Die unter 3.3.1 beschriebenen Effekte sind typisch für das Vorliegen einer regelmäßig gestuften Oberfläche. In Abb. 19 ist die für LEED-Experimente modifizierte Ewaldkonstruktion (kubisches Gitter, Schnitt in der x,z-Ebene) bezüglich einer glatten Oberfläche a) derjenigen einer gestuften Oberfläche b) gegenübergestellt. Im Fall a) erwartet man scharfe Einzelreflexe in $\bar{1}0$-, 00- und 10-Richtung, im Fall b) bewirkt die Überlagerung der neuen Periodizität der Stufung das Aufspalten des (10)-Reflexes in ein Dublett.

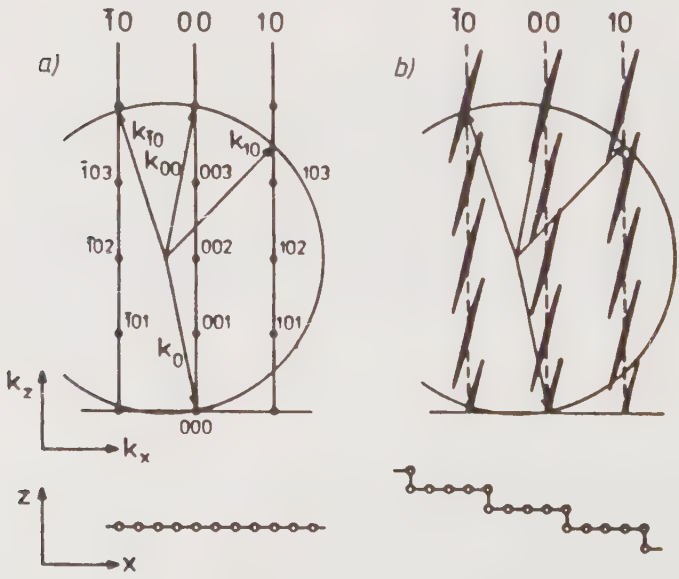


Abb. 19 Ewald-Konstruktion für das LEED-Experiment

Eine von Henzler /25,26/ entwickelte Formel beschreibt das von der Elektronenenergie abhängige Auftreten von Einzel- bzw. Doppelreflexen:

$$V_{hk} = \frac{\hbar^2}{2emd^2} \left[\frac{(S-hx-ky)^2+(h\underline{a}^*+k\underline{b}^*)^2 d^2/4\pi^2}{(S-hx+ky)\cos\theta-(h|\underline{a}^*|\cos\Phi_a+k|\underline{b}^*|\cos\Phi_b)d\cdot\sin\theta/2\pi} \right]^2 \quad (1)$$

Hierbei bedeuten:

V_{hk}	:	Beschleunigungsspannung der Elektronen, bei denen scharfe Singletts (S ganzzahlig) oder scharfe Dubletts (S halbzahlig) auftreten
θ	:	Winkel zwischen Elektronenstrahl und Stufennormalen (Einfallswinkel)
Φ_a, Φ_b	:	Azimuthwinkel zwischen der Projektion der Einstrahlrichtung auf die Oberfläche und den jeweiligen Gittervektoren $\underline{a}$ bzw. $\underline{b}$
$\underline{a},\underline{b}$; $\underline{a}^*,\underline{b}^*$:		Gittervektoren (Ortsraum) und Gittervektoren im reziproken Raum
$x\underline{a} + y\underline{b}$	:	Verschiebungsvektor, um von einem Atom in einer Stufe zum nächsten Atom in der benachbarten Stufe zu gelangen
e;m	:	Ladung und Masse des Elektrons
$\hbar$	:	$h/2\pi$; h : Planck'sches Wirkungsquantum
d	:	Stufenhöhe

Im Falle des (00)-Reflexes reduziert sich (1) zu:

$$(V_{00})^{1/2} = \frac{\pi\hbar}{(2em)^{1/2}d\cos\theta} S \quad (2)$$

Für den (01)-Reflex gilt bei senkrechtem Einfall:

$$(V_{01})^{1/2}(S-hx-ky) = \frac{\hbar(ha^*+kb^*)^2 d}{(2em)^{1/2}\cdot 4\pi} + \frac{\pi\hbar}{(2em)^{1/2}d}\cdot(S-hx-ky)^2 \quad (3)$$

Für den (00)-Reflex sollte die Auftragung der Wurzeln der charakteristischen Spannungen gegen die Laufzahl S, für den (01)-Reflex die Auftragung von $V_{01}^{1/2} \cdot (S\text{-}hx\text{-}ky)$ gegen $(S\text{-}hx\text{-}ky)^2$ eine Gerade ergeben, aus deren Steigung sich die Stufenhöhe d ermitteln läßt. In Abb. 20 a) und b) sind die entsprechenden Auswertungen dargestellt, der Startwert von S in Abb. 20 b) ergibt sich aus dem Achsenabschnitt (S = 3).

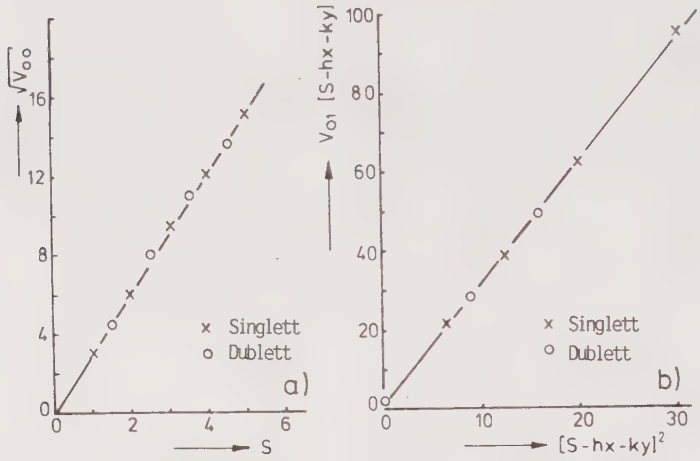


Abb. 20 Auswertungen der charakteristischen Spannungen nach den Gleichungen (2) und (3)

Aus den Steigungen errechnet sich eine Stufenhöhe von d_{00} = 0,206 nm und d_{01} = 0,200 nm.

Die Stufenbreite Λ läßt aus dem Beugungsbild sofort abschätzen, da das Verhältnis des Dublettaufspaltungswinkels zum Beugungswinkel dem Verhältnis von Gitterperiodizität zur Stufenperiodizität entspricht. Aus Abb. 15 b) ersieht man : $\Lambda \approx$ 1,0 nm bis 1,5 nm.

Im wesentlichen das gleiche drückt Henzlers Formel zur Berechnung der Stufenbreite /27/ aus:

$$\Lambda = (N-1)a + g = \lambda/\Delta\varphi \qquad (4)$$

Hierbei bedeuten:

N : Zahl der Atomreihen auf einer Stufe
a : Abstand der Atomreihen
g : Horizontaler Abstand der obersten Atomlage einer Stufe zur benachbarten Stufe
λ : Wellenlänge der Elektronen
$\Delta\varphi$: Aufspaltungswinkel eines Dubletts

Beziehung (4) gilt nur für senkrechten Einfall und kleine Beugungswinkel. Besocke und Wagner /28/ stellten eine für alle Beugungswinkel gültige Beziehung auf, die für den (00)-Reflex wie folgt vereinfacht werden kann:

$$\Lambda = \left[\frac{(4\pi^2/\gamma^2)(1-\gamma^2/4\pi\varepsilon)}{k_0^2\,(1-0.5\gamma)} + d^2 \right]^{1/2} \qquad (5)$$

Hierbei bedeuten:

γ : Verhältnis der Aufspaltung eines Dubletts zum LEED-Schirmradius

$k_0^2 = 2emV_{hk}/\hbar^2$

$\varepsilon = \pi^2 - d^2k_0^2$

Auch Beziehung (5) gilt nur für senkrechten Einfall.

Unter Vernachlässigung der kleinen Abweichung vom senkrechten Einfall errechnet sich aus (4) und (5) unter Zugrundelegung von drei verschiedenen Dublettspannungen des (00)-Reflexes eine durchschnittliche Stufenbreite von Λ = 1.1 nm, was 5 bis 6 Atomreihen entspricht.

Die Orientierung der Stufenkante im Ortsraum ist senkrecht zur Aufspaltungsrichtung der Reflexe im reziproken Raum. In Abb. 21 ist die Lage des (110)-Gitters zum entsprechenden reziproken Gitter dargestellt. Die Stufenkante ist demnach parallel zur <001> -Richtung angeordnet; das heißt, sie entspricht der Würfelkante der Elementarzelle des kubisch raumzentrierten Eisens.

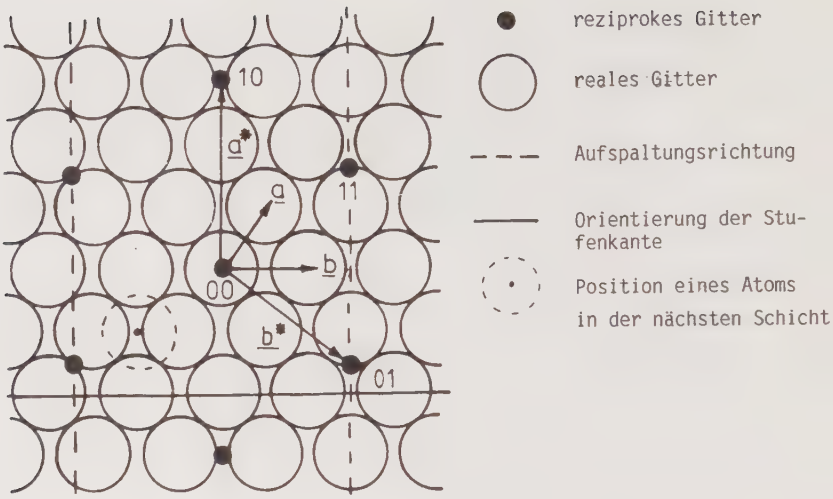
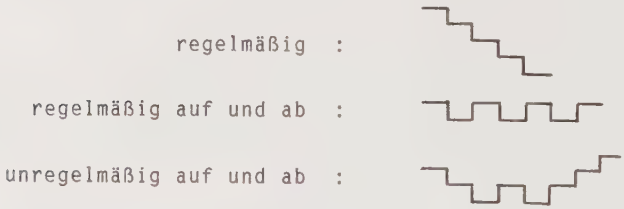


Abb. 21 Das (110)-Gitter mit seinem reziproken Gitter

Der Einfluß der Stufensequenz auf das Beugungsbild wird in der Literatur ausführlich diskutiert /26/. Mögliche Stufensequenzen sind z.B.:



Bei den charakteristischen Spannungen entsprechen sich die Beugungsbilder aller möglichen Variationen (Singlett = in phase scattering; Dublett = out of phase scattering); in den "Zwischenspannungsbereichen" ergeben sich jedoch charakteristische Unterschiede. Das Auftreten einer symmetrischen Intensitätsverteilung bei Zwischenspannungen mit verstärk-

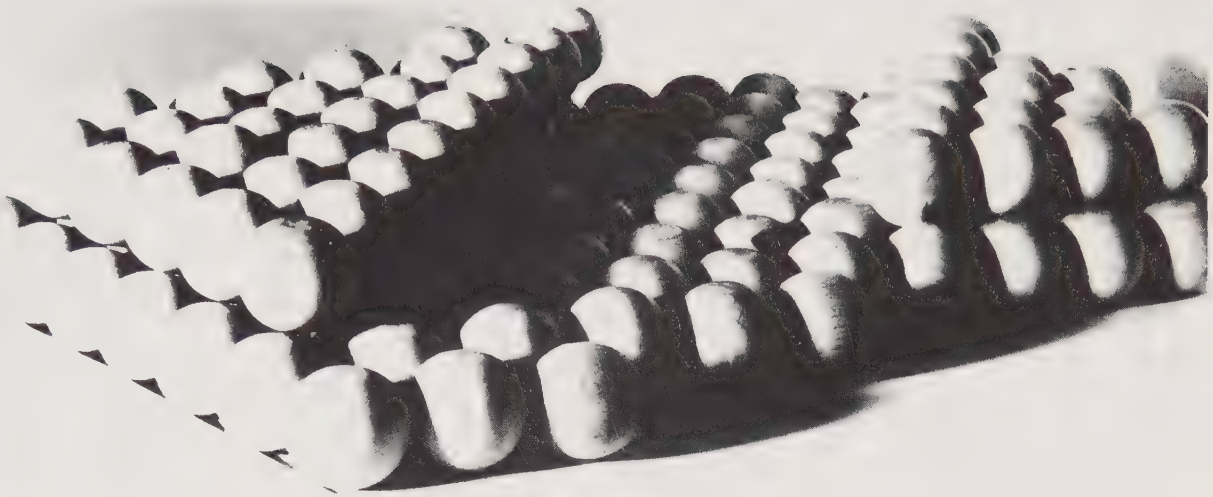


Abb. 22 Idealisiertes Bild der durch Sputtern erzeugten Stufenstruktur auf der Fe(110)-Fläche

ter Intensität in der Mitte der Aufspaltung spricht im vorliegenden Fall für eine unregelmäßige auf-und-ab-Sequenz der Stufen.

Abb. 22 zeigt den Ausschnitt aus einem idealisierten Kugelmodell der defekten Fe(110)-Fläche, welches im folgenden kurz kritisch betrachtet werden soll.

Eine Stufenhöhe von 0,20 nm entspricht genau dem Netzebenenabstand der (110)-Ebenen im bcc-Fe. Detaillierte LEED-Untersuchungen der Fe(110)-Oberfläche /29/ zeigen keine Kontraktion des Netzebenenabstandes zur äußersten Schicht (Relaxation), so daß die ermittelte Stufenhöhe physikalisch sinnvoll erscheint.

Die bei allen Messungen auftretende Aufspaltungsrichtung entspricht einer Stufenorientierung parallel zu der kristallographisch ausgezeichneten <001> - Gittergeraden.

Houston und Park /30/ sowie Presicci und Lu /31/ entwickelten kinematische Modelle, die zeigen, daß selbst eine relativ breite Stufenverteilung $P(\Lambda)$ zu einem scharfen Reflexsplitting führen kann. Die ermittelte Stufenbreite von 1.1 nm ist deshalb als ein durchschnittlicher Wert anzusehen.

Die Transferweiten kommerzieller LEED-Apparaturen liegen im Bereich von 10,0 nm, so daß längerreichweitige Fehlordnungen nicht auflösbar sind.

Zuletzt sei noch darauf hingewiesen, daß die erhöhte Hintergrundintensität im LEED-Bild der gestuften Oberfläche auf zusätzliche, statistisch verteilte Oberflächendefekte schließen läßt.

3.3.4.2 Die bei T < 300 K erzeugten Oberflächendefekte

Bis hinab zu 220 K entspricht das in Abb. 22 vorgestellte Oberflächenmodell den experimentellen Ergebnissen. Die bei tieferen Temperaturen erhöhte Intensität zwischen den Teilreflexen eines Dubletts spricht für eine größere Streuung der Stufenbreiten, ebenso wie die zunehmend kreissymmetrische Verbreiterung der Reflexe auf eine zunehmend stati-

stische Verteilung der Stufenkantenorientierung hindeutet. Eine Auftragung der charakteristischen Spannungen aus Tabelle 2 gemäß Gleichung (2) liefert keine Gerade; die eindeutige Zuordnung einer Stufenhöhe ist nicht möglich.

Solche unregelmäßigen, durch Sputtern erzeugte Oberflächendefekte sind normalerweise zu erwarten und auch an anderen Einkristallflächen schon beobachtet worden /19,32/.

3.3.4.3 Der Temperungsvorgang

Die gestufte Fe(110)-Oberfläche hat ein um 550 mV kleineres Austrittspotential als die glatte Fe(110)-Oberfläche. Dies steht in Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß offene bzw. rauhe Flächen ein niedrigeres Austrittspotential zeigen sollten als dichtgepackte Flächen /33/.

Die das Aufheizen begleitenden Reflexprofiländerungen sprechen für eine Erhöhung des Anteils breiterer Stufen, bis in Einklang mit der Änderung der Austrittsarbeit bei ca. 500 K die ungestörte Oberfläche wiederhergestellt ist. Bei diskontinuierlicher Temperaturerhöhung scheint ein der jeweiligen Temperatur entsprechendes Gleichgewicht der Oberflächenstruktur erreicht zu werden, was für das Vorliegen verschiedener, temperaturabhängiger Ausheilmechanismen spricht. Dies ist schon an anderen einkristallinen Flächen /20,35/, wie auch an polykristallinen Filmen /34/ beobachtet worden. Die bei höheren Temperaturen (z.B. 465 K) erkennbare kleinere Ausheilgeschwindigkeit verglichen mit tieferen Temperaturen (z.B. 430 K) läßt sich durch Unterschiede in der Aktivierungsenergie solcher Prozesse erklären. Ein Vergleich der mit konstanter Heizrate aufgenommenen Kurve mit den jeweiligen Endwerten bei diskontinuierlicher Temperaturerhöhung (Abb. 18) zeigt, daß die gewählte Aufheizrate von 10 K min^{-1} zu groß ist, um die Einstellung eines Gleichgewichtes zu ermöglichen.

Das überraschende Ergebnis, daß sich durch statistischen Ionenbeschuß auf der Fe(110)-Fläche eine stabile, geordne-

te Stufenstruktur ausbilden kann, wird durch ähnliche Effekte an einem ebenfalls kubisch raumzentrierten Metall bekräftigt:

Beim epitaktischen Aufwachsen gasförmiger Wolframatome auf eine W(110)-Oberfläche können ähnliche Stufenstrukturen mit gleicher Stufenkantenorientierung beobachtet werden /36/. Auch hinsichtlich der Austrittspotentialänderungen lassen sich Parallelen zur vorliegenden Arbeit erkennen.

4 Ergänzende Untersuchungen am System Fe(110), Fe(110) gestuft/CO, CO_2

4.1 Das System Fe(110), Fe(110) gestuft/CO

Spieß /11/ findet im Gegensatz zu anderen Autoren /17,47,48/, daß bei 300 K an der Fe(110)-Fläche gebundenes CO molekular vorliegt und beobachtet auch nach längeren Wartezeiten keinen merklichen Zerfall in C und O. Zur weiteren Klärung dieses Sachverhaltes wurden EEL-Spektren am System Fe(110)/CO bei Raumtemperatur aufgenommen, die in Abb. 23 dargestellt sind. Die Intensität der Primärpeaks wurde mit dem Faktor 0,1 multipliziert. Bei steigender CO-Belegung treten zwei adsorbatinduzierte Verluste bei 6 eV und 13 eV auf; gleichzeitig erhöht sich die Intensität der Primärpeaks letztendlich auf das Dreifache im Vergleich zur unbelegten Oberfläche. Das Signal bei 6 eV erscheint aufgrund einer Schulter bei 8,5 eV unsymmetrisch. Ab 1 L CO-Angebot ändern sich die Spektren nur noch wenig; auch nach einer Wartezeit von 30 Minuten ist keine Änderung feststellbar. Diese Ergebnisse sind nahezu identisch mit den von Spieß bei 77 K erhaltenen, was auf eine molekulare CO-Adsorption bei 300 K schließen läßt. Erhöht man die Temperatur auf 390 K, so verschwinden die CO-typischen Verluste, und es tritt nur noch ein Signal um 9 eV auf. Dies veranschaulicht Abb. 24.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch bei der Adsorption von CO auf der gestuften Fe(110)-Oberfläche bei 77 K. Abb. 25 zeigt die Änderung in den EEL-Spektren bei einer Belegung von 2 L CO in Abhängigkeit von der Primärenergie. Die beiden CO-induzierten Verluste zeigen dieselbe Energieabhängigkeit wie am System Fe(110)/CO bei 77 K. Das Maximum des niederenergetischen Signals verschiebt sich mit steigender Primärenergie von 6 eV auf 6,5 eV, während das Maximum des breiten , höherenergetischen Signals bei 35 eV und 90 eV Primärenergie bei 14 eV und im Zwischenbereich um 13 eV liegt.

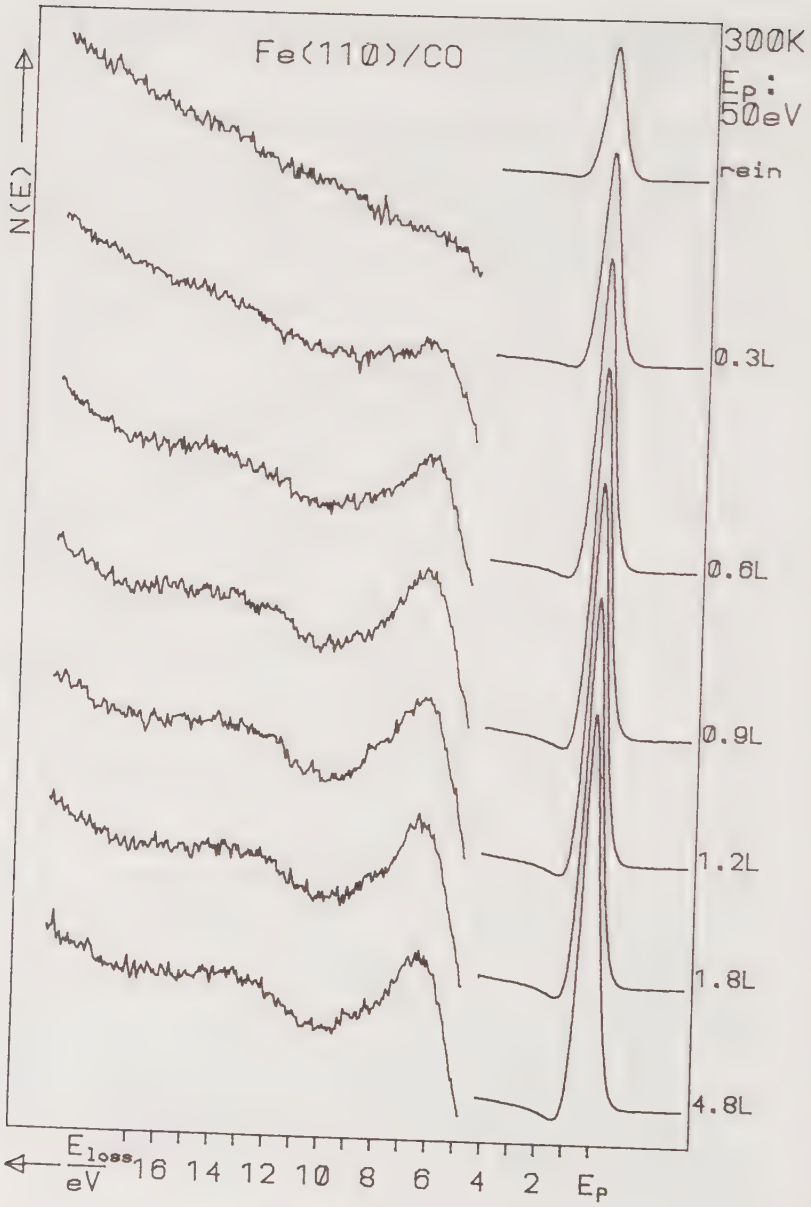


Abb. 23 EEL-Spektren am System Fe(110)/CO

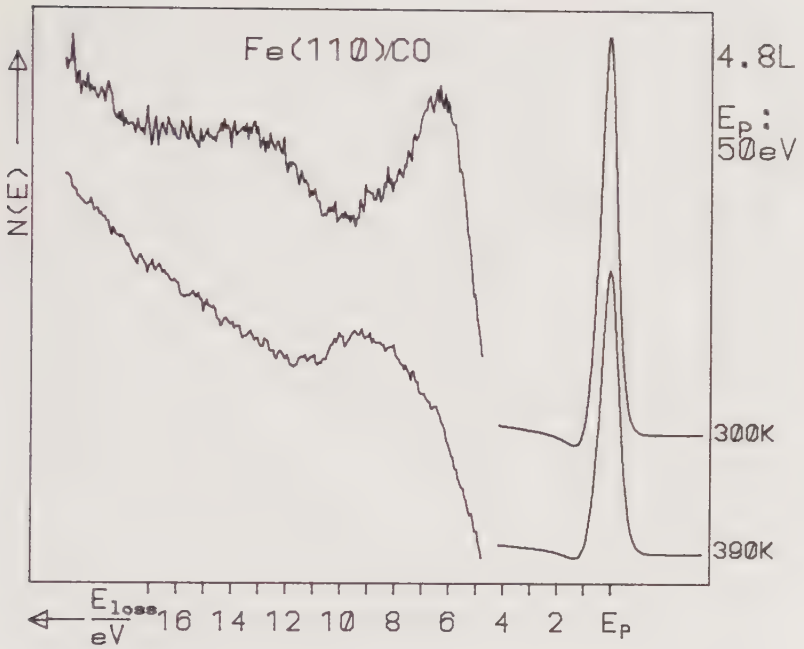


Abb. 24 EEL-Spektren am System Fe(110)/CO

Bezüglich der Zuordnung der beobachteten Elektronenenergieverluste des molekular adsorbierten CO zu elektronischen Übergängen finden sich in der Literatur recht unterschiedliche Meinungen verschiedener Autoren. In einem kürzlich erschienen Übersichtsartikel von Freund et al. /49/ werden die experimentellen Ergebnisse an verschiedenen CO-Adsorptionssystemen verglichen, die Autoren gelangen zu einer umfassenden Erklärung der beobachtbaren Signale. Durch die Bindung an das Metall, gleichgültig, ob schwach oder stark gebunden, würden sowohl Grundzustand als auch elektronisch angeregter Zustand des CO in gleichem Maße stabilisiert, so daß die adsorbatinduzierten Verluste direkt mit den aus der Gasphase bekannten verglichen werden könnten. Weiterhin müßten natürlich auch charge-transfer-Übergänge und adsorbatinduzierte Metallübergänge berücksichtigt werden.

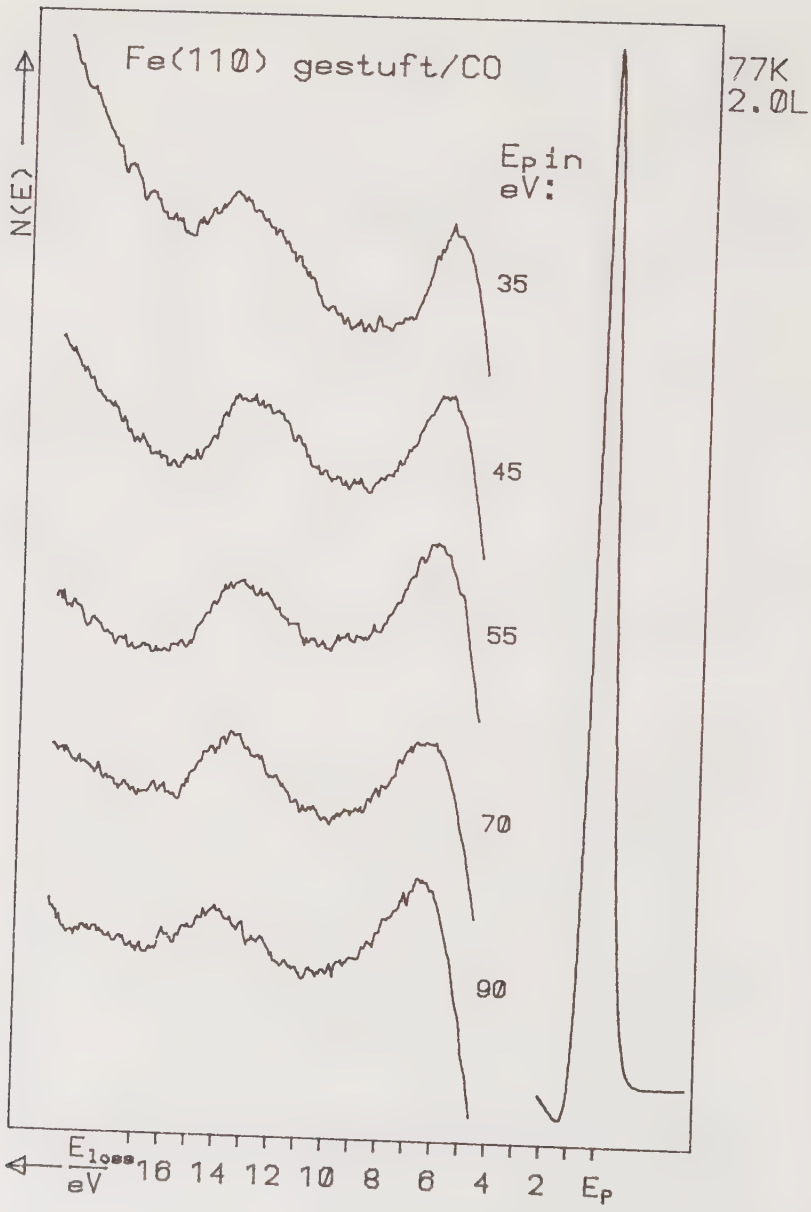


Abb. 25 EEL-Spektren am System Fe(110) gestuft/CO

Demgemäß ist der Verlust bei 13 eV hauptsächlich auf eine $4\sigma - 2\pi\,(1\overline{\Pi})$-Anregung, die Schulter bei 8,5 eV auf eine $5\sigma - 2\pi\,(1\overline{\Pi})$-Anregung und der starke Verlust bei 6 eV hauptsächlich auf einen charge-transfer-Übergang in das leere 2π-Orbital des CO zurückzuführen. Die Verschiebung der Verlustmaxima bei Änderung der Primärenergie könnte ein Hinweis darauf sein, daß verschiedene elektronische Übergänge ähnlicher Energie zu einem beobachtbaren Verlust beitragen, deren Oszillatorstärken unterschiedlich von der Primärenergie abhängen.

Der nach dem Zerfall des CO vorherrschende Elektronenenergieverlust bei 9,5 eV kann durch elektronische Anregung des atomar an der Oberfläche vorliegenden Sauerstoffes erklärt werden. Spitzer und Lüth /50/ finden bei der Adsorption von Sauerstoff auf Cu(100) bei Raumtemperatur einen entsprechenden Verlust bei 10 eV, den sie aufgrund von Gasphasenspektren /51/ auf atomaren Sauerstoff zurückführen.

Die von Spieß durchgeführten LEED-Experimente legen den Schluß nahe, daß bei 100 K eine höhere Sättigungsbelegung von CO auf Fe(110) erreichbar ist als bei 300 K, und daß im Zwischenbereich verschieden geordnete CO-Phasen vorliegen. Dies sollte zusätzlich durch Messungen von Austrittspotentialänderungen untersucht werden. Abb. 26 zeigt die zeitliche Änderung des Austrittspotentials einer Fe(110)-Fläche bei folgendem Versuchsablauf:

Bei t=0 wurde die Probe einem konstanten CO-Druck von $1{,}3\cdot10^{-6}$ Pa ausgesetzt, bis bei Punkt 1 keine Änderung des Austrittspotentials mehr zu beobachten war. Der Endwert der Austrittspotentialerhöhung von 870 mV entspricht den Werten aus der Literatur /9,11/. Danach erfolgte Abkühlung der Probe von Punkt 1 bis zum Punkt 2 auf 180 K; hierbei trat keine Änderung auf. Nachfolgend wurde wieder so lange CO angeboten, bis das Austrittspotential einen konstanten Wert erreichte. Es ergab sich eine weitere Erhöhung von 130 mV. Zwischen Punkt 3 und Punkt 4 wurde auf 150 K eingekühlt (keine Änderung), nachfolgend wieder CO bis zur Sättigung angeboten. Nach einer nochmaligen Austrittspotentialerhö-

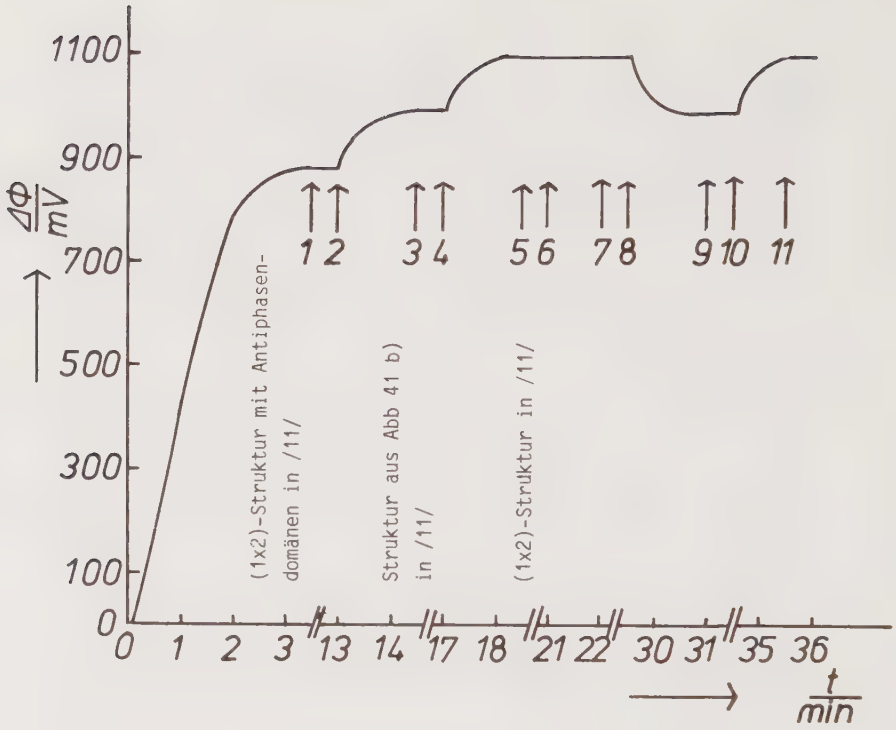


Abb 26 Austrittspotentialänderung einer Fe(110)-Fläche aufgrund von CO-Zugaben bei verschiedenen Temperaturen

1 : Gas aus, Kühlung auf 180 K
2 : $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa permanent
3 : Gas aus, Kühlung auf 150 K
4 : $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa permanent
5 : Gas aus, Kühlung auf 100 K
6 : $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa permanent
7 : Gas aus
8 : Heizen auf 180 K
9 : Kühlung auf 77 K
10 : $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa permanent
11 : Gas aus

hung von 120 mV betrug nun die Gesamtänderung 1120 mV. Weiteres Abkühlen auf 100 K zwischen Punkt 5 und Punkt 6 und weitere Gaszugabe ($1{,}3 \cdot 10^{-6}$ Pa bis Punkt 7) verursachten keine Änderung. Beim Aufheizen der Probe auf 180 K (ab Punkt 8) stellte sich der schon vorher ab Punkt 2 erreichte Wert von 1000 mV ein. Abkühlen auf 77 K (zwischen Punkt 9 und Punkt 10) und nochmaliges CO-Angebot steigerte die Austrittspotentialerhöhung wieder auf insgesamt 1120 mV.

Die Meßergebnisse unterstützen die Annahmen von Spieß bezüglich der Anordnung der adsorbierten CO-Moleküle bei den verschiedenen Temperaturen. Die Sättigungsbelegung bei Raumtemperatur mit einer Austrittspotentialerhöhung von 870 mV entspricht der (1x2)-Struktur mit Antiphasendomänen, die Sättigungsbelegung bei 180 K mit einer Austrittspotentialerhöhung von 1000 mV entspricht der Struktur aus Abb. 41 b) in /11/. Ab 150 K ist die Maximalbelegung der Oberfläche erreicht, was der (1x2)-Struktur entsprechen sollte. Der Versuchsablauf deutet auf eine Reversibilität bei der Ausbildung der verschiedenen Adsorptionsphasen hin, genauen Aufschluss hierüber könnten weitere LEED-Experimente geben.

4.2 Das System Fe(110) gestuft/CO_2

Abb. 27 zeigt die UP-Spektren einer sauberen und einer 1,5 L CO_2 ausgesetzten gestuften Fe(110)-Oberfläche bei 180 K. Zusätzliche Emission ist im Bereich um 8,5 eV und 6 eV Bindungsenergie zu beobachten; die Effekte sind den von Spieß bei 140 K gemachten Beobachtungen sehr ähnlich, nur sind sie noch weniger stark ausgeprägt und treten erst bei höheren Gasdosen auf. Die Adsorption wird von einer Austrittspotentialerhöhung von 300 mV begleitet, wie aus der gestrichelten Kurve in Abb. 28 zu ersehen ist. Bei einer Adsorptionstemperatur von 140 K wird das Austrittspotential um maximal 550 mV erhöht. Nach Beendigung der Gaszugabe führt das Abpumpen ebenso wie das Abkühlen auf 77 K zu keiner weiteren Änderung. Wird nun weiteres CO_2 angeboten, so sinkt das Austrittspotential um 480 mV auf einen Endwert von 70 mV über

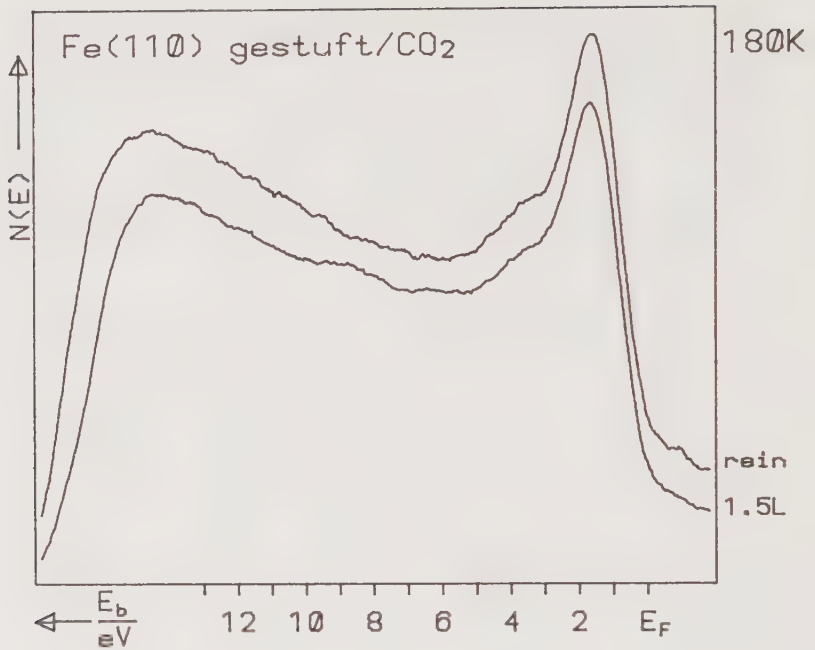


Abb. 27 UP-Spektren am System Fe(110) gestuft/CO_2

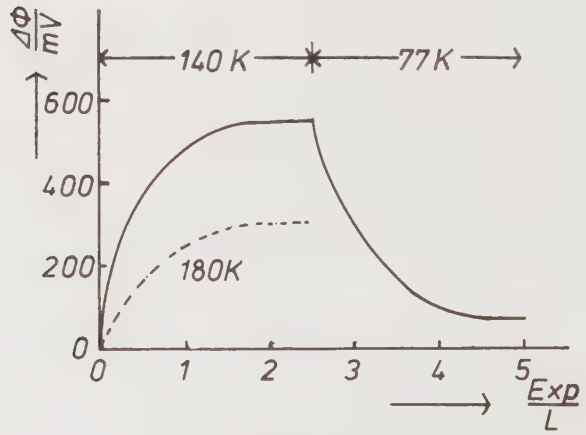


Abb. 28 Änderung des Austrittspotentials einer gestuften Fe(110)-Fläche bei der CO_2 -Adsorption

dem der reinen Oberfläche. Nachfolgendes Aufheizen auf 140 K führt wieder zu $\Delta\Phi$ = 550 mV, nochmaliges Abkühlen auf 77 K und CO_2-Zugabe wieder auf $\Delta\Phi$ = 70 mV. Dieser Vorgang läßt sich mehrmals wiederholen. Er dokumentiert die Reversibilität der CO_2-Adsorption in diesem Temperaturbereich. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch an der Fe(111)-Oberfläche, worauf in Abschnitt 5.2.1 näher eingegangen wird. Aufgrund von LEED-Untersuchungen scheint eine CO_2-induzierte Rekonstruktion der Eisenoberfläche bei 140 K recht unwahrscheinlich zu sein, weshalb aus den Ergebnissen in Abb. 28 auf die Ausbildung mindestens zweier unterschiedlicher Adsorptionsspezies bei 140 K bzw. 77 K geschlossen werden muß, von denen eine das Austrittspotential erhöht und die andere das Austrittspotential erniedrigt.

Die von Spieß beobachtete Austrittspotentialänderung bei CO_2-Belegung der gestuften (110)-Fläche bei 77 K konnte reproduziert werden (Abb. 29).

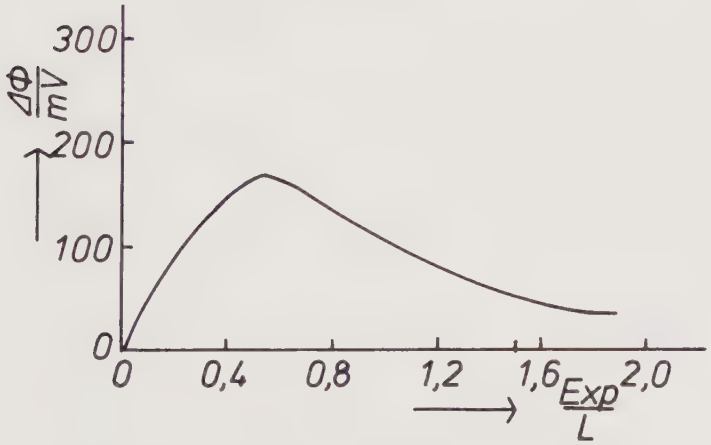


Abb. 29 Änderung des Austrittspotentials einer gestuften Fe(110)-Fläche bei der CO_2-Adsorption bei 77 K

Eine Überlagerung der $\Delta\Phi$-Steigerung bei 140 K und der $\Delta\Phi$-Erniedrigung bei 77 K aus Abb. 28 würde einen ähnlichen Kurvenverlauf ergeben wie bei der direkten Adsorption bei 77 K.

Unter Berücksichtigung der spektroskopischen Experimente von Spieß /11/ wird dadurch dessen Vorstellung vom gleichzeitigen Auftreten zweier verschiedener Adsorptionsspezies bei 77 K unterstützt. Die zwei zusätzlichen Emissionen im UP-Spektrum bei 8,5 eV und 6 eV führt Spieß auf das Vorhandensein einer Carbonatspezies zurück. Auf diese Thematik soll nach der Vorstellung der Meßergebnisse an der Fe-(111)-Oberfläche eingegangen werden.

5 Untersuchungen am System Fe(111)/CO,CO_2 an der Apparatur im Erlanger Institut

5.1 Das System Fe(111)/CO

5.1.1 UP-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion

In Abb. 30 sind die UP-Spektren einer Fe(111)-Oberfläche dargestellt, die unterschiedlichen Gaszugaben von CO bei 77 K ausgesetzt wurde. Mit steigender Belegung kann man die Ausbildung eines intensitätsstarken Signals bei 8 eV Bindungsenergie beobachten, während gleichzeitig die Intensität des d-Band-Maximums abnimmt. Ab etwa 0.9 L Gasangebot tritt bei etwa 12 eV ein weiteres schwaches Signal auf, das teilweise in der intensitätsstarken Sekundärelektronenkaskade verborgen ist. Die relativ offene (111)-Fläche begünstigt offenbar das Auftreten inelastischer Streuprozesse, so daß die Intensität der Kaskade diejenige des d-Band-Maximums erreicht (vgl. "reines" Spektrum in Abb. 30 mit dem reinen Spektrum in Abb. 27 oder dem reinen Spektrum in Abb. 27 in /11/). Ab 1,2 L treten im UP-Spektrum keine wesentlichen Änderungen mehr auf. Die relativ zur reinen Oberfläche aufgetretenen Austrittspotentialänderungen aus allen in diesem Kapitel dargestellten Spektren finden sich in Tabelle 3.

Erwärmt man die bei 77 K mit CO gesättigte Oberfläche schrittweise auf 273 K, 312 K und 350 K, so ergeben sich die in Abb. 31 dargestellten Veränderungen. Die beiden Signale bei 12 eV und 8 eV werden schwächer, während die d-Band-Intensität wieder zunimmt. Gleichzeitig verbreitert sich ab 273 K das 8 eV-Signal zur niederenergetischen Seite. Bei 350 K ist nur noch ein breites Signal mit dem Maximum bei 6 eV zu sehen.

Zum Vergleich mit der bei 140 K auftretenden CO_2-Adsorptionsspezies wurde die CO-Adsorption auch bei 140 K im UP-Spektrum verfolgt (Abb. 32). Auch hier kann man die Ausbildung zweier Signale bei 8 eV Bindungsenergie (stark) und 12 eV Bindungsenergie (schwach) beobachten; es wird jedoch ein wesentlich höherer Endwert in der Austrittspotentialänderung

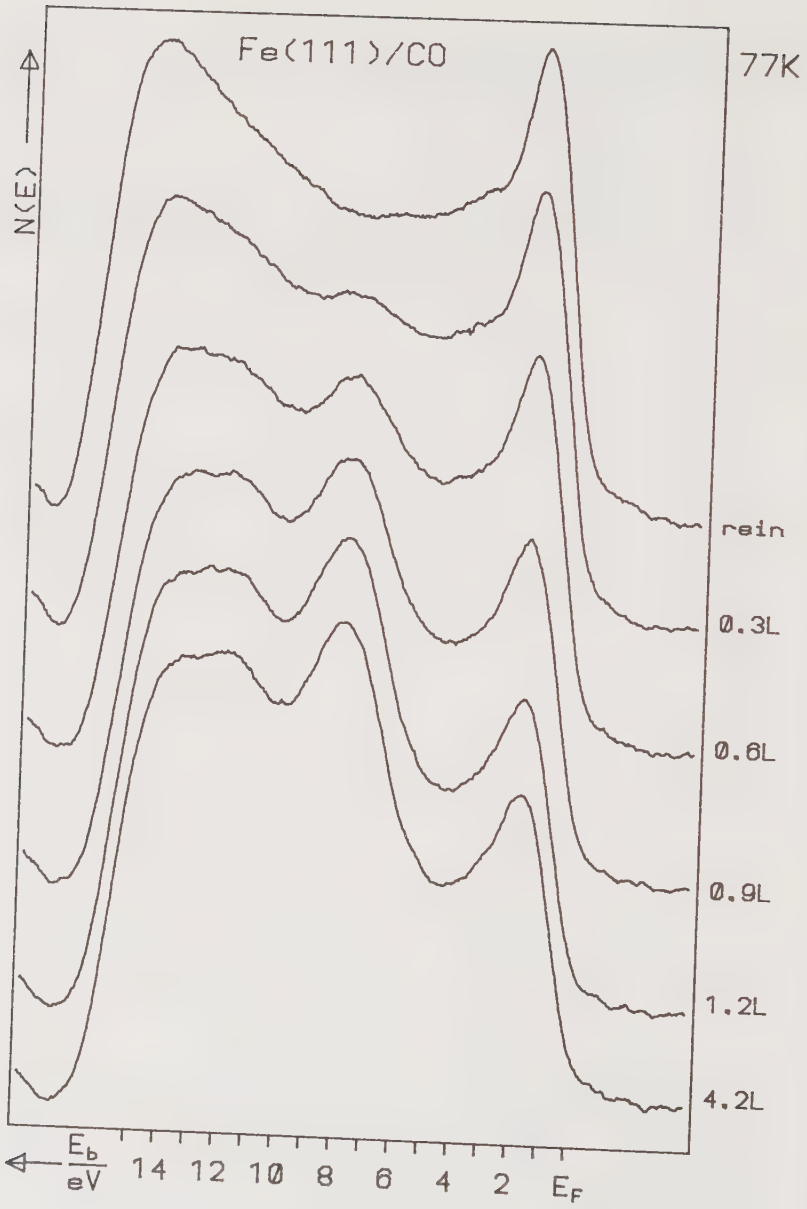


Abb. 30 UP-Spektrenbei der CO-Adsorption bei 77 K

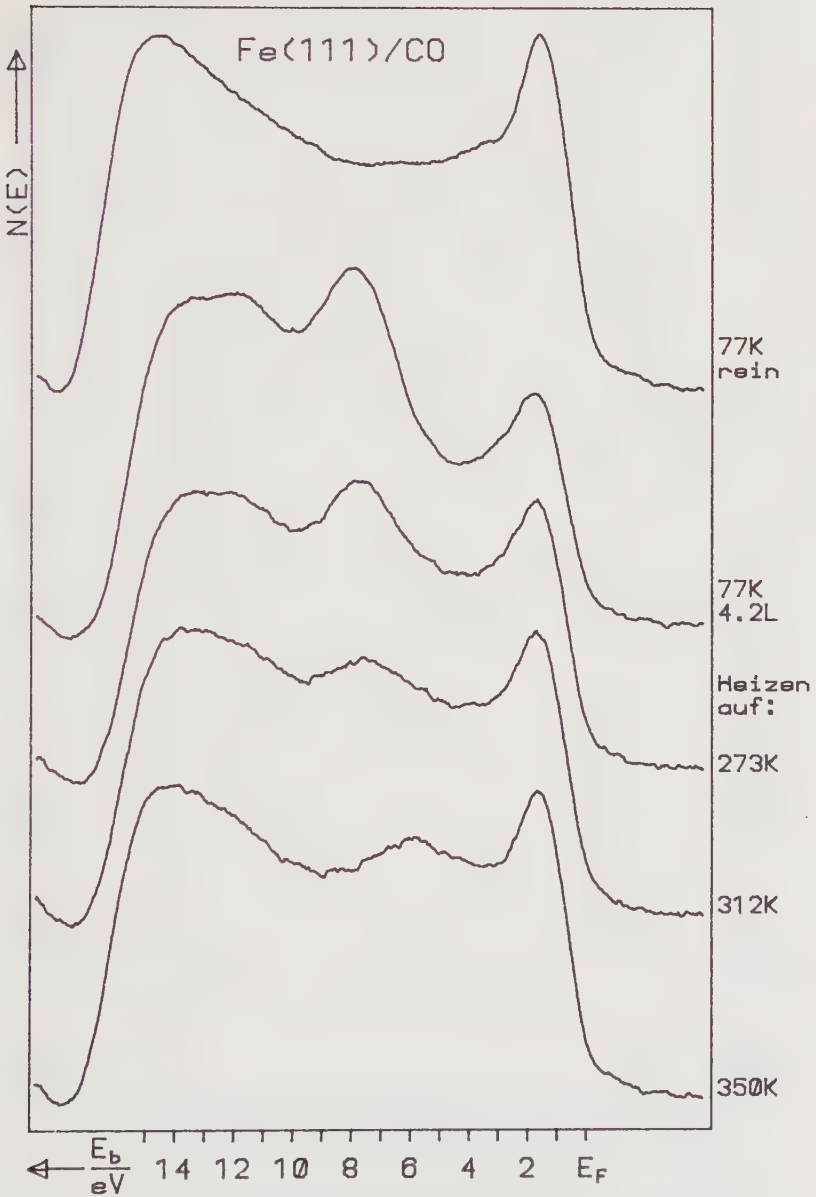


Abb. 31 UP-Spektren beim Erwärmen eines 77 K -Adsorbates

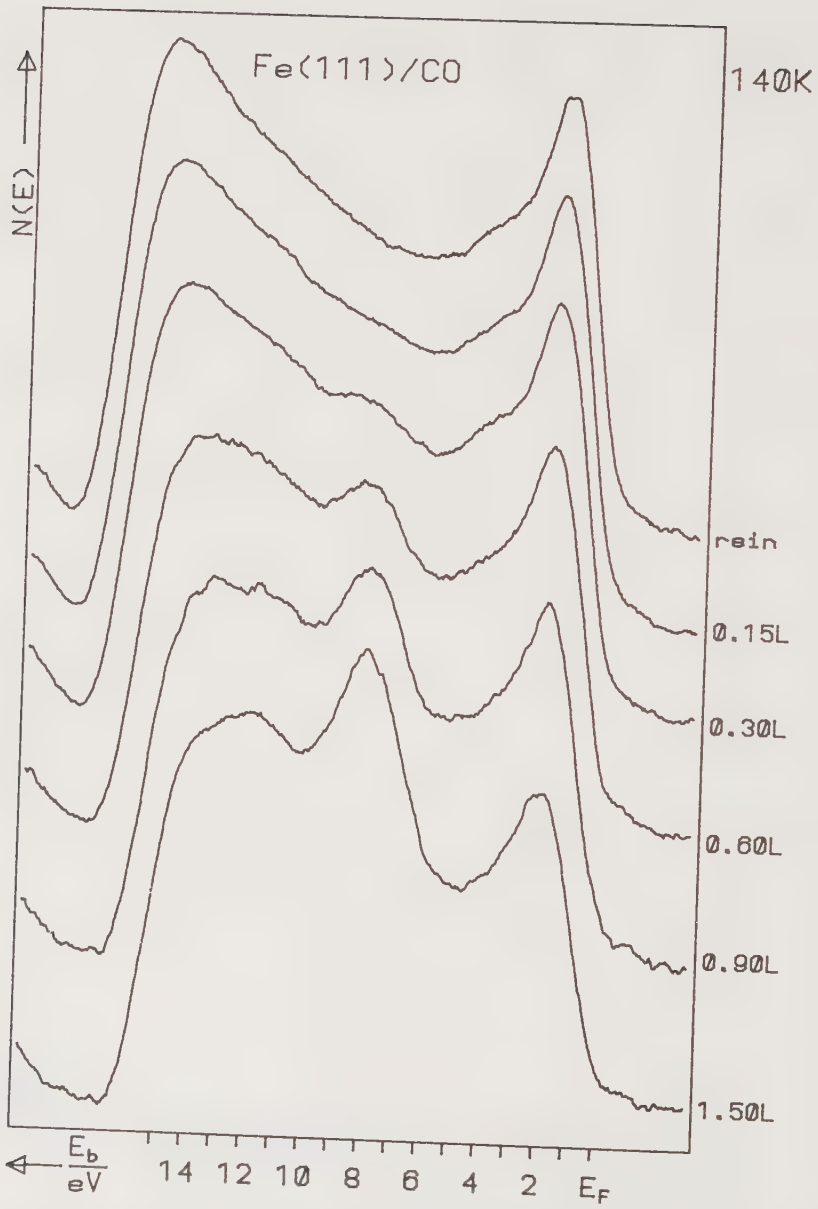


Abb. 32 UP-Spektren bei der CO-Adsorption bei 140 K

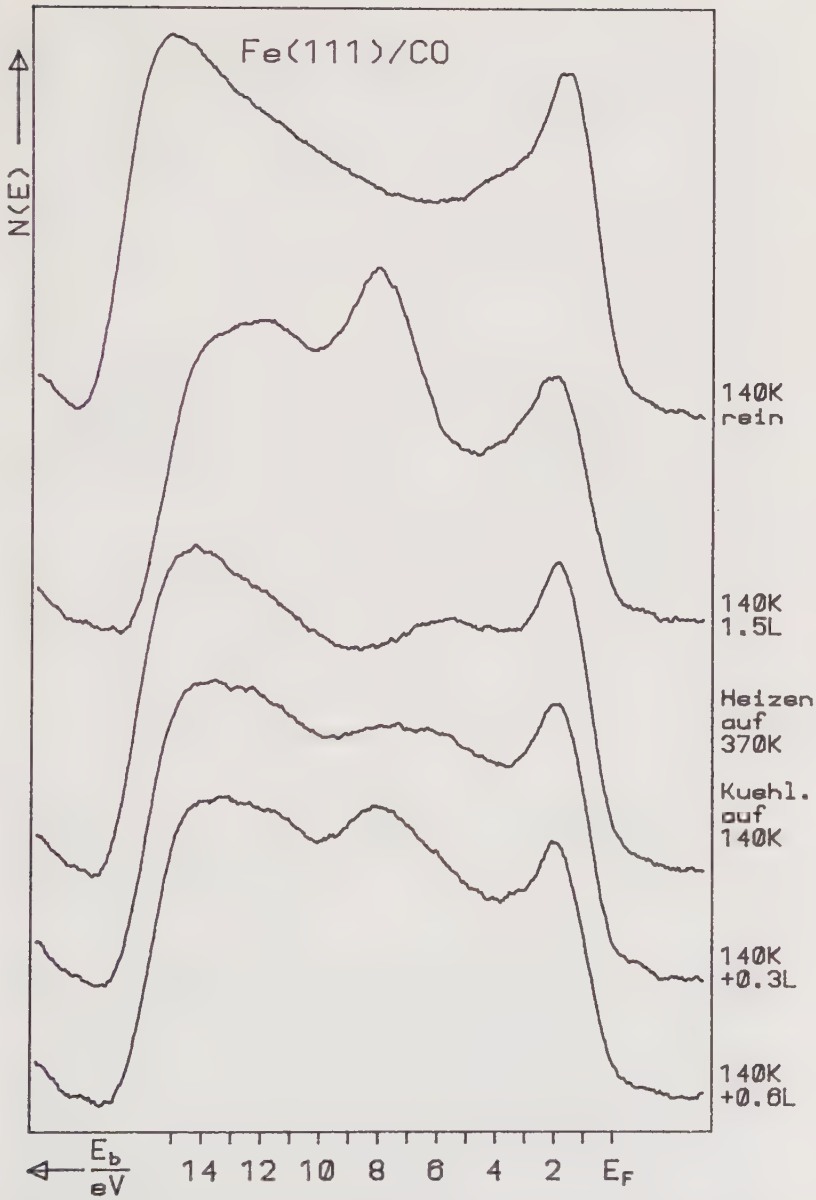


Abb. 33 UP-Spektren am System Fe(111)/CO bei verschiedenen Zugaben und Temperaturen

erreicht (1420 mV statt 880 mV). Wird die Oberfläche nun auf 370 K erwärmt, erscheint wieder das breite Signal bei 6 eV; anschließendes Abkühlen auf 140 K ändert das Spektrum nicht. Zusätzliches Anbieten von CO bringt eine Intensitätssteigerung bei 8 eV und weiter die Ausbildung des schon bekannten 8 eV -Signals, das nun deutlich zu kleineren Bindungsenergien verbreitert ist. Das 12 eV -Signal ist nur schwach zu sehen. In Abb. 33 ist das oben beschriebene Verhalten dargestellt.

Die Bindung von CO an Übergangsmetalle wird allgemein als σ-Donor- und π-Akzeptormechanismus beschrieben /52/. Hierbei koordiniert das CO-Molekül mit der Kohlenstoffseite /57/ und steht senkrecht oder nahezu senkrecht auf der Oberfläche. Eine Ausnahme bildet z. B. die Adsorption von CO auf Fe(100) bei niedrigen Belegungen /53/. Hier deutet eine ungewöhnlich niedrige CO-Streckschwingungsfrequenz von ca. 1200 cm^{-1} auf eine liegende Adsorptionsgeometrie hin. Diese CO-Phase könnte einen Precursor für die Dissoziation in C und O darstellen. Die in vorliegender Arbeit beobachteten Signale bei 8 eV und 12 eV Bindungsenergie liegen in dem Energiebereich, in dem bereits bei zahlreichen unterschiedlichen CO-Adsorptionssystemen Signale festgestellt wurden /57/ (zum Vergleich von Bindungsenergiewerten aus der Erlanger Institutsapparatur siehe Abschnitt 2.3.1 und 6.1). Durch winkelauflösende PE-Spektroskopie und Anwendung unterschiedlicher Photonenenergien und -polarisationen konnte am System Fe(110)/CO /55,56/ gezeigt werden, daß belegungsabhängig zwei Signale um 11 eV und um 7,5 eV Bindungsenergie auftreten, wobei zum niederenergetischen Signal zwei Anfangszustände mit σ-Geometrie bzw. π-Geometrie beitragen. Die Zuordnung der Signale bei einer einer (1x2)-Struktur entsprechenden Belegung wurde angegeben mit 4σ(11,0 eV), 5σ(8,3 eV) und 1π(6,8 eV).

Die offensichtliche Umkehrung der energetischen Reihenfolge der Orbitale im Vergleich zur Gasphase (Abb. 8) läßt sich anhand eines Bindungsschemas im Sinne einer Ein-Elektronen-Näherung darstellen (Abb. 34). Die im UP-Experiment hauptsächlich beobachtbare Veränderung der elektronischen Struk-

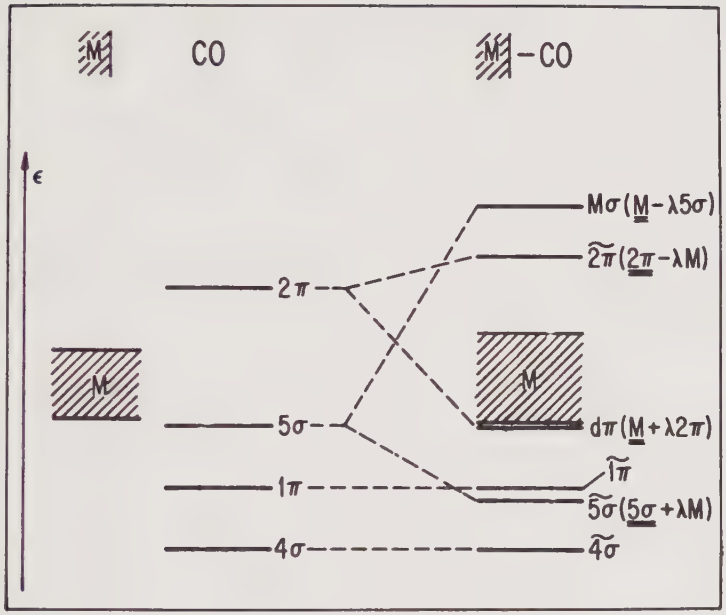


Abb. 34 Bindungsschema von CO an Übergangsmetalle

tur des freien CO (links) im Vergleich zum gebundenen CO (rechts) besteht in einer Absenkung des 5σ-Orbitals (freies Elektronenpaar am Kohlenstoff) durch Linearkombination mit leeren Metall-Orbitalen.

In vielen Fällen ist jedoch die Ein-Elektronen-Näherung zur Beschreibung der beobachteten Effekte nicht ausreichend /58/. Für eine exakte Zuordnung von PE-Signalen zu Ionisationen aus Orbitalen des adsorbierten Moleküls müssen nicht nur die durch die Adsorption verursachten energetischen Änderungen des Anfangszustandes, sondern auch die des jeweiligen Endzustandes (positives Ion) berücksichtigt werden. Hierbei spielen Relaxationseffekte (Stabilisierung des positiven Ionen-Endzustandes durch Metall- oder Adsorbatelektronen) eine große Rolle, die sich nicht mehr durch die Ein-Elektro-

nen-Näherung beschreiben lassen. Ein weiterer Mehr-Elektronen-Effekt ist die Zurücklassung des positiven Ions in einem elektronisch angeregten Zustand (shake-up). Bei höheren Belegungen macht möglicherweise die elektronische Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander die Verhältnisse noch komplizierter. Bei langreichweitiger Ordnung können zweidimensionale Bandstrukturen auftreten, die durch die impulsauflösende PE-Spektroskopie analysierbar sind. Ein bezeichnendes Beispiel für solch komplexe Verhältnisse ist die in der Literatur beschriebene Adsorption von CO auf Ni(110) /59/, bei der acht verschiedene Signale unterschieden werden können.

Die in dieser Arbeit bei tiefer Temperatur beobachteten Signale bei 8 eV (5σ, 1π) und 12 eV (4σ) Bindungsenergie sind auf molekulare Adsorption des CO zurückzuführen. Die d-Band-Depression wird weniger durch eine bindungsinduzierte Änderung der Zustandsdichte im Metall-d-Band als durch Streuprozesse der Photoelektronen aus dem d-Band an der Adsorbatschicht im Sinne eines "Abschirmeffektes" verursacht /78/.

Das Signal bei 8 eV Bindungsenergie (Abb. 31), das nach dem Aufheizen auf 300 K erscheint, wird auch bei direkter Adsorption bei 300 K beobachtet. Abb. 35 zeigt die belegungsabhängigen Veränderungen der UP-Spektren. Nach ca. 1 L CO-Angebot ist die endgültige Form des Signals erreicht, es ist stark zur niederenergetischen Seite verbreitert. Auch um 12 eV kann bei höheren Belegungen (6,4 L) zusätzliche Intensität vermutet werden. Erwärmen auf 350 K führt wieder zu dem aus Abb. 31 bekannten Signal bei 6 eV. Dies veranschaulicht Abb. 36. Nach Abkühlen auf 77 K und weiterer Zugabe von 2,5 L sieht das UP-Spektrum dem bei direkter Adsorption bei 77 K erhaltenen sehr ähnlich. Der Vorgang Aufheizen auf $T > 350$ K und Abkühlen auf 77 K plus CO-Belegung bringt auch bei mehrmaliger Durchführung gleiche Ergebnisse im Spektrum. Selbst nach einer Zugabe von 180 L CO bei 390 K unter einem Druck von $6{,}5 \cdot 10^{-4}$ Pa und nachfolgendem Einkühlen plus 3 L CO-Angebot beobachtet man wieder das gleiche Spektrum.

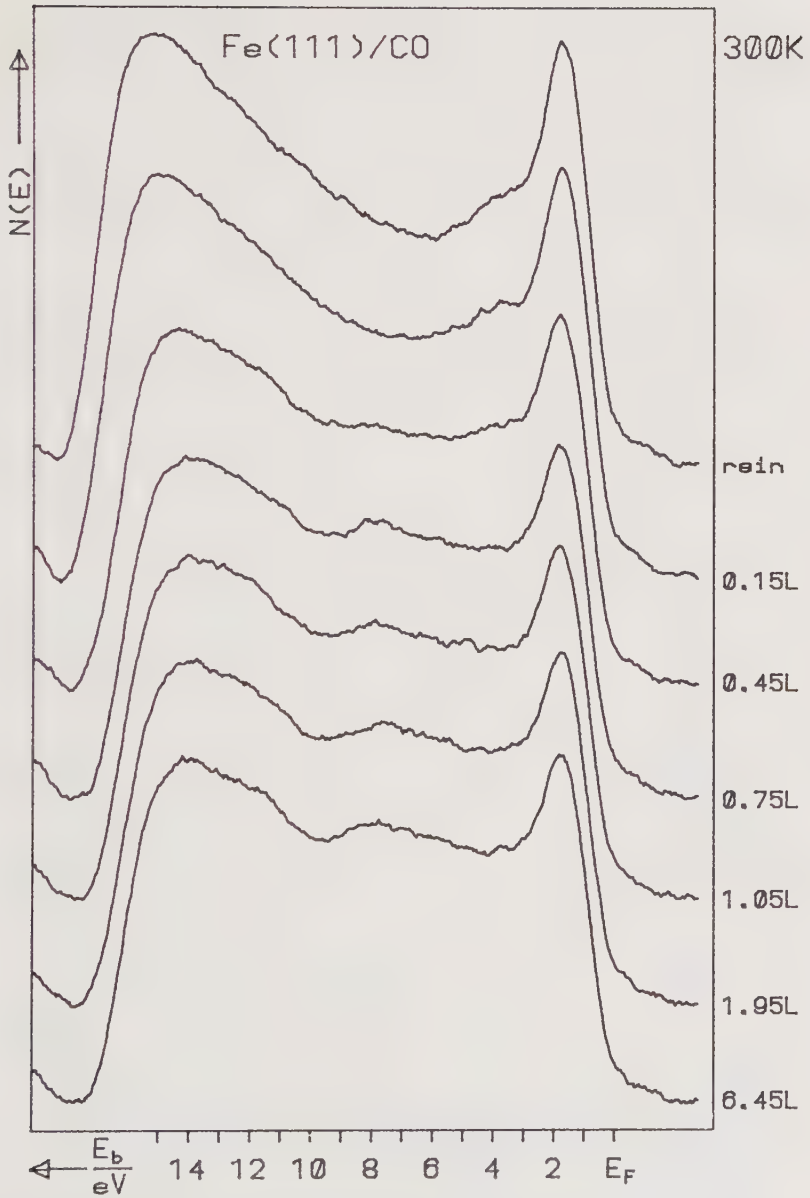


Abb. 35 UP-Spektren bei der CO-Adsorption bei 300 K

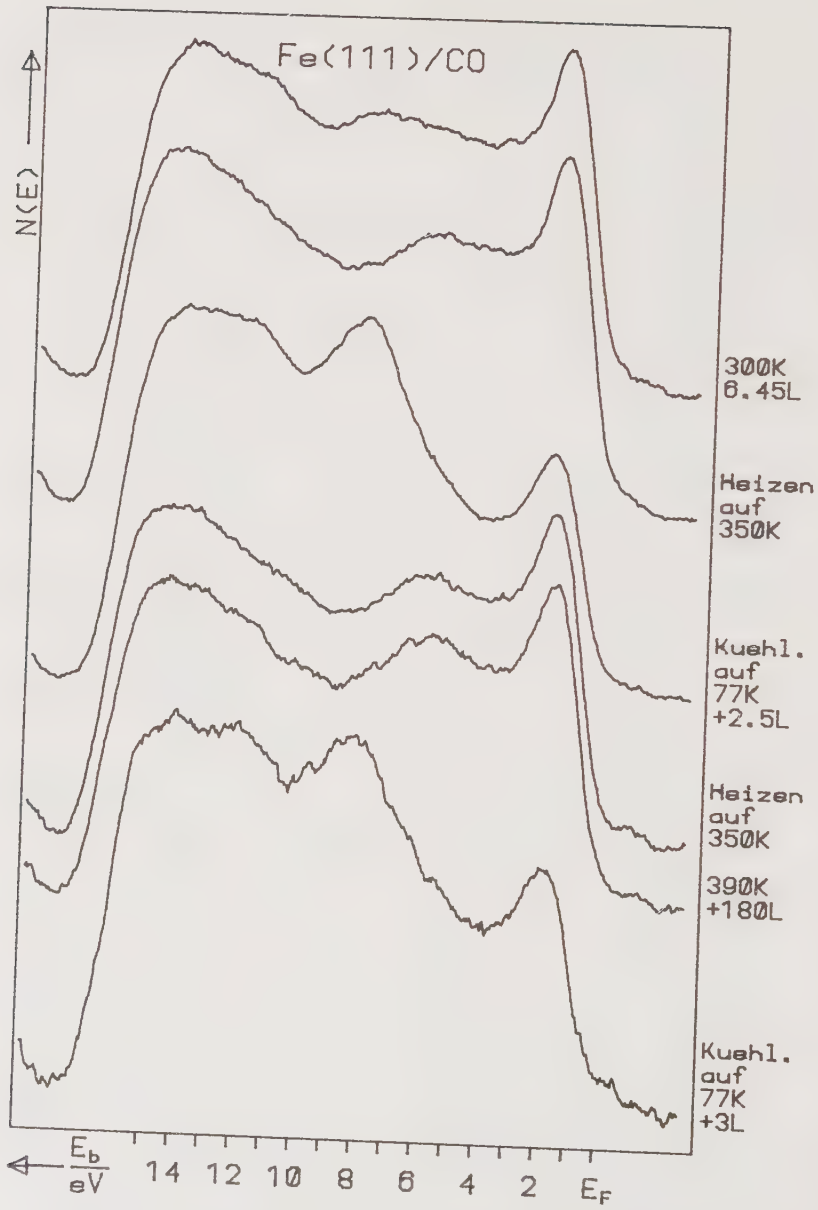


Abb. 36 UP-Spektren am System Fe(111)/CO bei verschiedenen Zugaben und Temperaturen

Bei T > 300 K liegt offensichtlich nicht mehr nur molekular gebundenes CO an der Oberfläche vor, es muß zusätzlich ein Zerfall des CO diskutiert werden. Das bei höheren Temperaturen (> 350 K) auftretende Signal ist ausschließlich auf das Vorhandensein von Zerfallsprodukten zurückzuführen. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit UP-Untersuchungen von CO auf Fe(111) durch Textor et al. /60/.

Zur Identifikation des 6 eV-Signals wurde die Adsorption von Sauerstoff bei 140 K untersucht; die Messungen zeigt Abb. 37. Mit steigender Belegung wächst ein relativ breiter Peak bei 6 eV, dessen Intensität bei Angeboten > 1 L das zugrundeliegende Eisen-d-Band völlig überdeckt. Dieses Signal wurde auch von anderen Autoren /61,50/ bei der dissoziativen Sauerstoffadsorption an unterschiedlichen Oberflächen im Bereich von 5 eV bis 7 eV Bindungsenergie beobachtet und wird einheitlich einer Ionisierung aus dem Sauerstoff-2p-Orbital zugeordnet. Das nach dem Zerfall des Kohlenmonoxids ebenfalls zu erwartende Kohlenstoff-2p-Signal kann nicht beobachtet werden, da seine energetische Lage im Bereich der d-Band-Flanke diskutiert wird /48/.

Die Adsorption von CO auf Fe(111) wurde von Seip et al. /62/ mit schwingungsauflösender EEL-Spektroskopie untersucht. Die Autoren können drei verschieden gebundene CO-Spezies identifizieren, die sie den drei höhersymmetrischen Adsorptionsplätzen der (111)-Oberfläche zuordnen. Diese Adsorptionsplätze entsprechen den in Abb. 14 mit 1,2 und 3 bezeichneten Eisenatomen, die Adsorption am Platz 2 soll die stärkste Bindung verursachen. Bei Raumtemperatur wird nur dieser sogenannte b-Zustand beobachtet. Die in der vorliegenden Arbeit bei tieferen Temperaturen gefundene, im Vergleich zu höheren Temperaturen wesentlich größere Intensität des 8 -eV-Signals spricht für eine höhere Oberflächenkonzentration von CO, Seip et al. finden bei vergleichbaren tiefen Temperaturen auch eine Population der sogenannten a- und c- Zustände, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Abb. 36 steht. Die bei höherer Temperatur entstehenden Zerfallsprodukte C und O haben, wie Abb. 36 ebenfalls zeigt,

offensichtlich keinen wesentlichen Einfluß auf das Ausmaß nachfolgender Adsorption von CO bei tiefen Temperaturen.

Die beiden letzten Spektren aus Abb. 33 sind für die Diskussion der bei 140 K nach CO_2-Adsorption beobachtbaren Spezies wichtig. Die Anwesenheit von Sauerstoff auf der Oberfläche (vorheriger Zerfall des CO bei 370 K) verändert die meßbare energetische Lage der CO-Emission hier nicht merklich. Eine Beeinflussung der CO-Peaklagen ist z.B. bei der Coadsorption von CO und O_2 auf Pd(111) beobachtet worden /63/, allerdings bei höheren O_2-Vorbelegungen. Das Fehlen einer merklichen Beeinflussung im vorliegenden Fall ist jedoch wahrscheinlich auf die Unempfindlichkeit der Meßmethode zurückzuführen.

Die bei 140 K beobachtete maximale Erhöhung des Austrittspotentials von 1420 mV steht in guter Übereinstimmung mit dem von Seip et al. gefundenen Wert von 1600 mV bei 220 K. Die bei direkter Adsorption bei 300 K gemessene Austrittspotentialerhöhung von 910 mV entspricht dem Endwert einer bei 77 K mit CO belegten und danach auf 273 K aufgeheizten Oberfäche (880 mV). Nach dem Zerfall des CO bei $T > 350$ K treten Erhöhungen von 380 mV bis 660 mV auf (vgl. Tabelle 3). Die unterschiedlichen Werte sind auf verschiedene Oberflächenbelegungen zurückzuführen, entsprechen aber qualitativ den bei Sauerstoffbelegung auftretenden Änderungen. Der nach dem Zerfall des CO vorliegende Kohlenstoff muß ebenfalls berücksichtigt werden.

Mit steigender Sauerstoffbelegung durchlaufen die Austrittspotentialerhöhungen ein Maximum (550 mV), danach ein Minimum (450 mV), um danach wieder anzusteigen. Geht man bei der Adsorption bei dieser Temperatur von einem Haftkoeffizienten von 1 aus und benützt die korrigierten Druckwerte des Ionisationsmanometers /98/, um absolute Belegungen abzuschätzen, so stimmt die erhaltene Abhängigkeit der Austrittspotentialänderung von der O_2-Belegung ausgezeichnet mit den entsprechenden Ergebnissen am System Fe polykristallin/O_2 /64/ überein. Die anfängliche Erhöhung ist hierbei auf dissoziative O_2-Adsorption bis zur Monolage zurückzuführen, während die

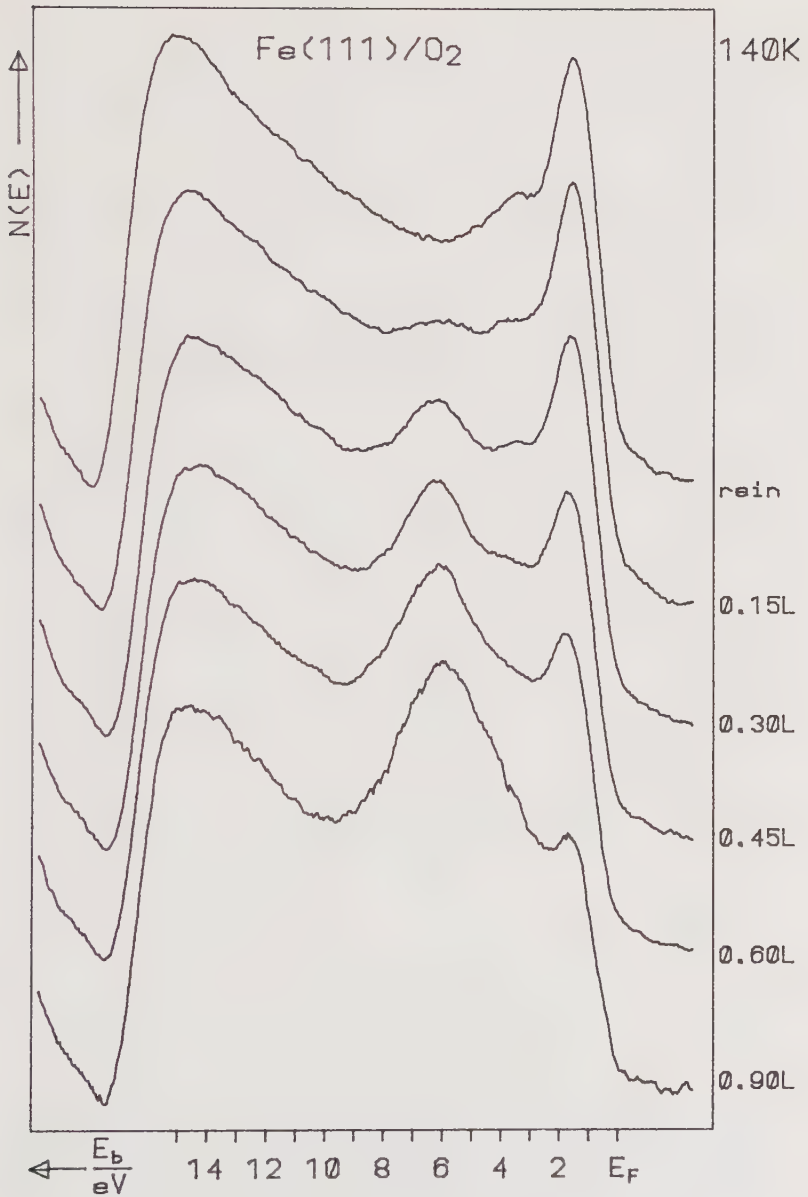


Abb. 37 UP-Spektren bei der O_2-Adsorption bei 140 K

Abb. 30 CO bei 77K		Abb. 31 CO, 77K-350K		Abb. 32 CO bei 140K		Abb. 33 CO, versch. T		Abb. 35 CO bei 300K		Abb. 36 CO, versch. T		Abb. 37 O_2 bei 140K	
	Δφin mV		Δφin mV		Δφin mV		Δφin mV		Δφin mV		Δφin mV		Δφin mV
77K 0,3L	370	77K 4,2L	880	140K 0,15L	290	140K 1,5L	1420	300K 0,15L	240	300K 6,45L	910	140K 0,15L	300
77K 0,6L	710	Heizen 273K	880	140K 0,30L	500	Heizen 370K Kühlen	670	300K 0,45L	660	Heizen 350K	500	140K 0,30L	550
77K 0,9L	880	Heizen 312K	670	140K 0,60L	960	140K +0,3L	920	300K 0,75L	790	Kühlen 77K +2,5L	833	140K 0,45L	500
77K 1,2L	880	Heizen 350K	380	140K 0,90L	1420	140K +0,6L	1080	300K 1,05L	830	Heizen 350K	660	140K 0,60L	500
77K 4,2L	850			140K 1,50L	1420			300K 1,95L	750	Heizen 390K +180L	580	140K 0,90L	450
								300K 6,45L	910	Kühlen 77K +3L	1000	140K	500
												140K 2,2L	600

Tabelle 3 Austrittspotentialänderungen bei der CO-Adsorption ermittelt aus den UP-Spektren aus 5.1.1

nachfolgende relative Austrittspotentialerniedrigung durch die Ausbildung eines Oxid-Precursors verursacht wird. Die folgende Erhöhung des Austrittspotentials verläuft parallel zur Oxidbildung.

5.1.2 Versuche zur Messung der Zerfallskinetik bei T > 300 K

Aus den UP-Spektren in Abb. 31 ist zu ersehen, daß auf der Fe(111)-Fläche bei Temperaturen größer 300 K ein Zerfall des Kohlenmonoxids in C und O eintritt. Mit Hilfe der laserinduzierten thermischen Desorption konnte von Schäff /10/ gezeigt werden, daß der CO-Zerfall nach einer Kinetik erster Ordnung verläuft. Bei einer Temperatur von 322 K findet Schäff eine Geschwindigkeitskonstante von $k = 0{,}02\ min^{-1}$.

Es war nun von Interesse, ob eine quantitative kinetische Auswertung des Zerfalls auch aus den UP-Spektren möglich ist. Hierzu wurde die Oberfläche auf die jeweilige Reaktionstemperatur gebracht und ein konstanter CO-Druck von circa $2 \cdot 10^{-5}$ Pa eingestellt. Dies ist wichtig, um Desorptionseffekte während der Messung ausschließen zu können. Mit dem Meßprogramm "KI-RAMPE" war es möglich, alle zwei Minuten ein UP-Spektrum im interessierenden Energiebereich aufzunehmen. Aufgrund des hohen Rauschanteils mußte ein Kompromiß zwischen Zahl der Average-Läufe pro Spektrum, Scangeschwindigkeit, Energiebereich und Meßzeit geschlossen werden. Die besten Ergebnisse lieferten folgende Meßparameter:

- Zahl der Average-Läufe : 2
- Energiebereich : 5,5 eV bis 9,5 eV unter der Fermikante
- Zahl der Punkte pro Lauf : 120
- Zeit für einen Lauf : 30 Sekunden
- Zeitlicher Abstand der Sp. : 120 Sekunden

Die Auswertung soll anhand von Abb. 38 erläutert werden. Hier ist die zeitliche Änderung in den UP-Spektren im Bereich von 5,5 eV bis 9,5 eV Bindungsenergie während des CO-Zerfalls bei 325 K dargestellt. Spektrum a) wurde zum Zeit-

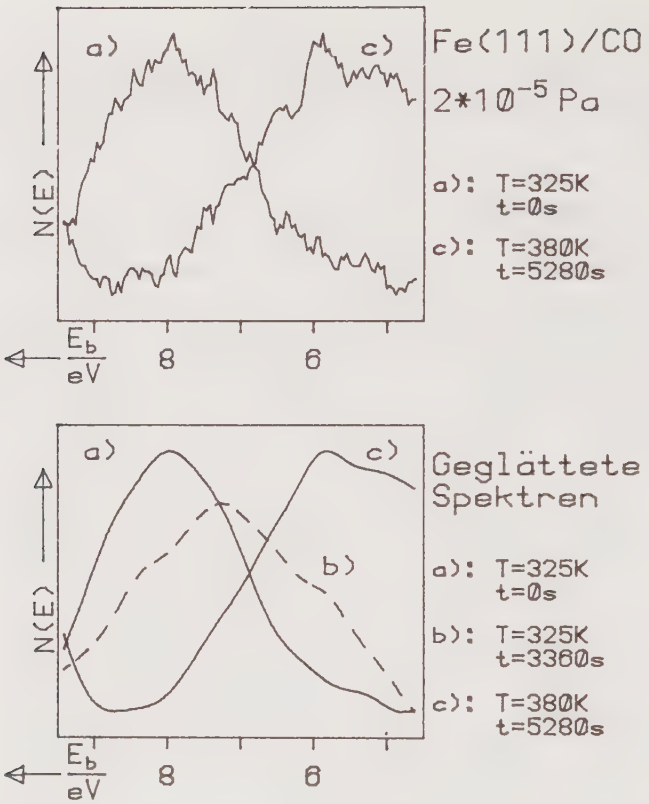


Abb. 38 Ausschnitte aus UP-Spektren zur Verfolgung der Zerfallskinetik von CO bei T > 300 K

punkt t = 0 aufgenommen, Spektrum c) nach 5280 Sekunden und Temperaturerhöhung auf 380 K. Das 5σ, 1π-Signal des molekularen CO liegt demnach bei 8 eV, während das Sauerstoff-2-p-Signal bei 6 eV erscheint. Der untere Teil der Abbildung zeigt die geglätteten Spektren und zusätzlich ein Spektrum b) nach einer Zerfallszeit von 3360 Sekunden bei 325 K (gestrichelt). Zur Vereinfachung der Auswertung wird angenommen, daß die Signalintensität bei 8 eV Bindungsenergie proportional zur CO-Oberflächenkonzentration und die Signalintensität bei 6 eV Bindungsenergie proportional zur O-Oberflächenkon-

zentration ist. Da sich die Grundlinie der Spektren im Laufe der Messung verschiebt und während des Zerfalls keine Eichspektren über den ganzen Energiebereich aufgenommen werden können, wird die zeitliche Änderung der absoluten Signalhöhendifferenz zwischen den Signalen bei 8 eV und 6 eV betrachtet. Zugrunde liegt die Reaktionsgleichung:

$$CO_{ad} \longrightarrow C_{ad} + O_{ad}$$

Mit einer Zerfallskinetik erster Ordnung gilt:

$$[CO](t) = [CO]_0 \cdot e^{-k_1 t} \qquad \text{und}$$

$$[O](t) = [CO]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})$$

Für die Konzentrationsdifferenz $D(t) = [CO](t) - [O](t)$ folgt daraus:

$$D(t) = [CO](t) - [O](t) = [CO]_0 \cdot (e^{-k_1 t} - 1 + e^{-k_1 t}) =$$

$$= [CO]_0 \cdot (2e^{-k_1 t} - 1)$$

Anwendung des Guggenheim'schen Verfahrens /65/ liefert:

$$D(t) - D(t + \Delta t) = 2[CO]_0 \cdot e^{-k_1 t} (1 - e^{-k_1 \Delta t})$$

$$\ln(D(t) - D(t + \Delta t)) = \ln 2 + \ln[CO]_0 - k_1 t + \ln(1 - e^{-k_1 \Delta t}) \quad (6)$$

Für die Konzentrationsdifferenz D(t) wird die Signalhöhendifferenz eingesetzt, die logarithmische Auftragung von $D(t) - D(t + \Delta t)$ gegen t sollte eine Gerade mit der Steigung k_1 liefern.
Abb. 39 zeigt Auftragungen bei einer Zerfallstemperatur von 325 K a) und 347 K b) gemäß Gleichung 6.

Aufgrund der geringen Empfindlichkeit und des schlechten Auflösungsvermögens des Spektrometers streuen die Werte sehr stark. Die Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten stimmt mit der von Schäff ermittelten überein. Weitergehende Aussagen, insbesondere über die Temperaturabhängigkeit der Ge-

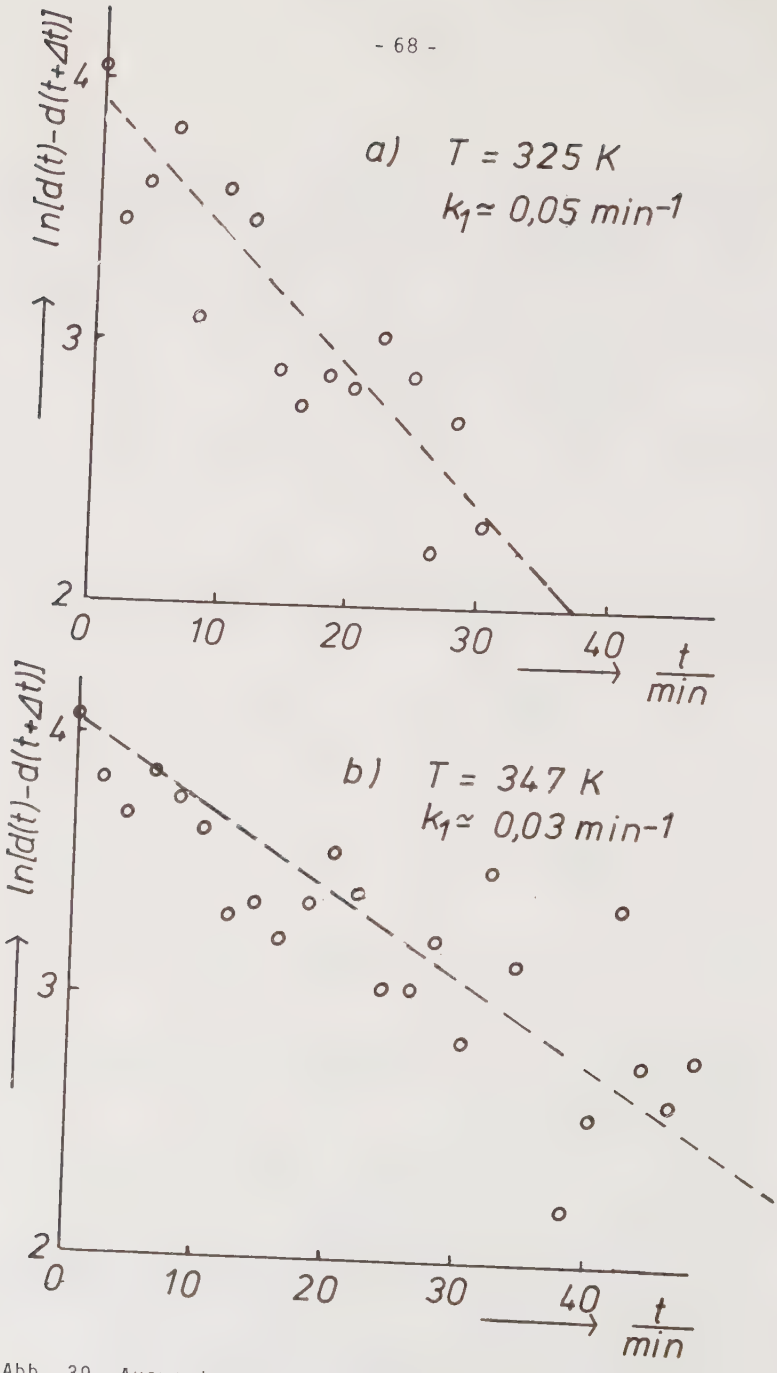


Abb. 39 Auswertung der CO-Zerfallskinetik nach Gl. 6

schwindigkeitskonstanten und damit über die Aktivierungsenergie des Zerfalls erscheinen als nicht sinnvoll. Auch die Verwendung von integrierten Signalintensitäten als Maß für die Oberflächenkonzentrationen brachte keine anderen Ergebnisse. Selbst bei einer besseren Spektrometerauflösung und Entfaltung der Spektren ist eine quantitative Auswertung der Signale bezüglich Oberflächenkonzentrationen problematisch, da auch Veränderungen des Untergrundes während der Reaktion in Betracht gezogen werden müssen, und die Abhängigkeiten der UP-Signale von den Oberflächenkonzentrationen noch nicht hinreichend bekannt sind.

5.1.3 EEL-spektroskopische Messergebnisse und Diskussion

Die CO-Adsorption wurde bei verschiedenen Temperaturen auch mit der Elektronenenergie-Verlustspektroskopie untersucht. In Abb. 40 ist eine Reihe von Spektren mit zunehmendem CO-Angebot bei 77 K dargestellt (Primärenergie 50 eV). Schon bei der reinen Oberfläche ist ein Verlustsignal bei 7 eV zu beobachten. Mit steigendem CO-Angebot entstehen zwei zusätzliche Signale bei 6 eV und zwischen 12 eV und 14 eV Verlustenergie. Das Maximum des letzteren Signals liegt bei kleineren Belegungen (0,9 L) bei 12 eV, bei höheren Belegungen (2,4 L) bei 13,5 eV. Die Intensitätssteigerung des elastischen Peaks ist nach ca. 1,5 L CO-Angebot beendet; im Vergleich zur reinen Oberfläche tritt eine Vergrößerung um den Faktor vier auf. Um die Darstellung in einer Zeichnung zu ermöglichen, wurden die Intensitäten der elastischen Peaks mit dem Faktor 0,1 multipliziert.

Die Abhängigkeit der EEL-Spektren von der Primärenergie ist in Abb. 41 a) bis d) dargestellt. Die Spektren wurden mit einer höheren Auflösung (das heißt längerer Meßzeit) aufgenommen als die Abb. 40 zugrundeliegenden, um die schon dort zu vermutenden zusätzlichen Strukturen deutlich werden zu lassen. Außerdem wurde in einem Meßbereich gearbeitet, der die Aufzeichnung der Spektren der reinen Oberfläche über einen weiteren Energiebereich ermöglichte. Bei der reinen Ober-

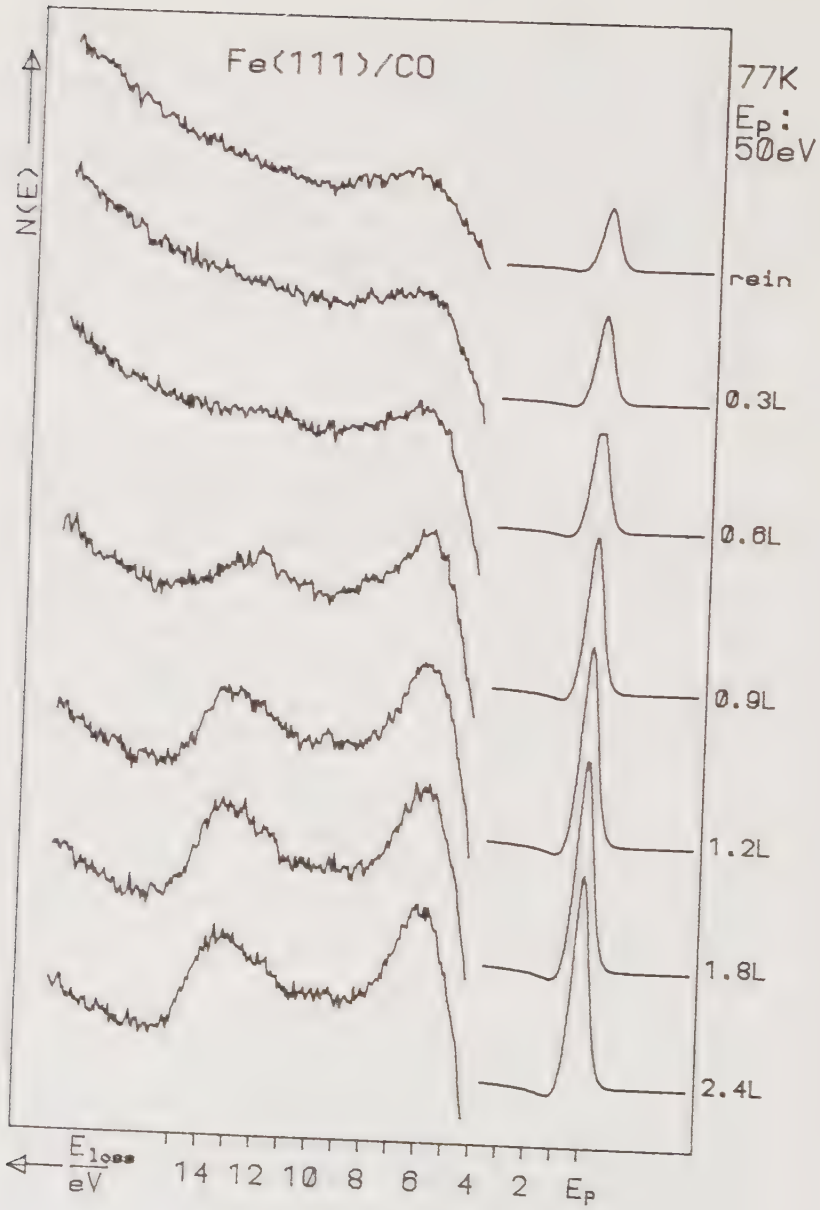


Abb. 40: EEL-Spektren bei der CO-Adsorption bei 77 K

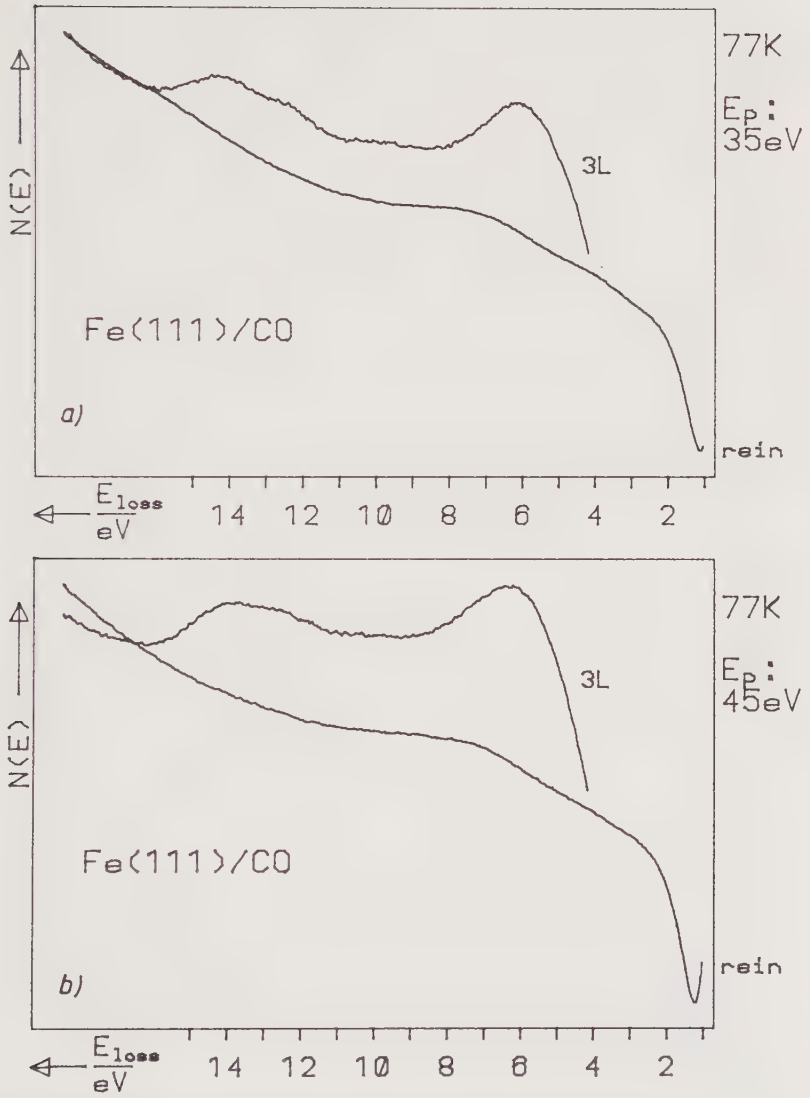


Abb. 41 Abhängigkeit der EEL-Spektren von der Primärenergie

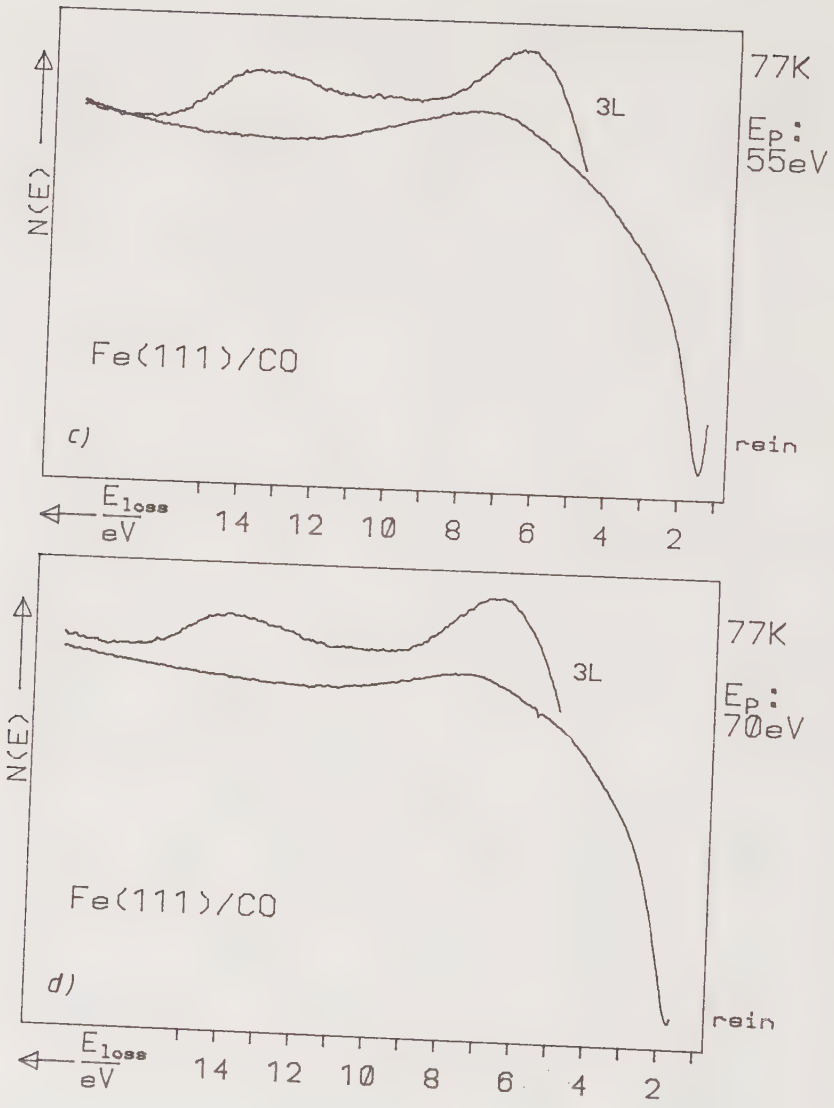


Abb. 41 Abhängigkeit der EEL-Spektren von der Primärenergie

fläche lassen sich drei Verluste bei 7,5 eV, 4 eV und 2 eV auflösen, letztere beiden nur als Schulter. Mit steigender Primärenergie treten die Schultern weniger stark hervor, der Verlust bei 7,5 eV bleibt deutlich zu sehen. Nach CO-Belegung (3 L) lassen sich vier weitere Signale identifizieren, nämlich bei 14 eV, 12,2 eV, 9,5 eV und 6 eV (bei E_p = 35 eV). Mit steigender Primärenergie werden die beiden höherenergetischen Signale ununterscheidbar (breites Signal von 12 eV bis 14 eV), das 9,5 eV-Signal ist kaum mehr zu sehen, während sich das Maximum des niederenergetischen Signals von 6 eV (E_p = 35 eV) auf 6,5 eV (E_p = 70 eV) verschiebt.

Das Spektrum bei 35 eV Primärenergie wurde mit nochmals gesteigerter Auflösung aufgenommen, was Abb. 42 zeigt. Die

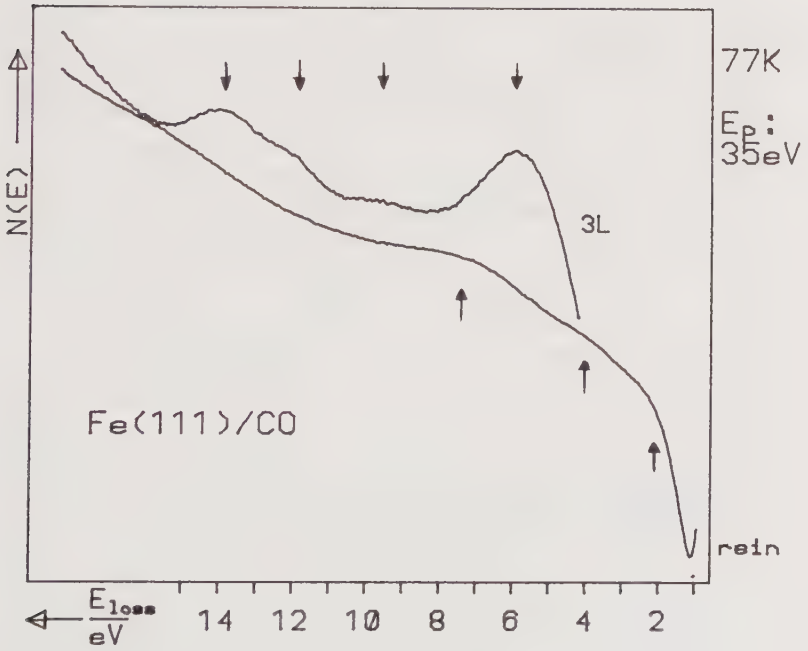


Abb. 42 EEL-Spektren bei 77 K mit höchster Auflösung

Pfeile markieren die nun deutlich hervortretenden Signale der reinen Oberfläche bei 7,5 eV, 4 eV und 2,5 eV und die vier adsorbatinduzierten Signale bei 14 eV, 12 eV, 9,5 eV und 6 eV Verlustenergie.

Beim Aufheizen des 77 K-Adsorbates auf 300 K (Abb. 43) beobachtet man ein Spektrum ähnlich wie bei kleineren Belegungen bei der Adsorption bei 77 K (vgl. Abb. 40; 0,9 L) mit dem Maximum des höherenergetischen Signals bei 12 eV Bindungsenergie. Weitere Temperaturerhöhung bringt die CO-induzierten Verluste zum Verschwinden, bei 360 K ist nur mehr ein breites Signal um 8 eV zu sehen.

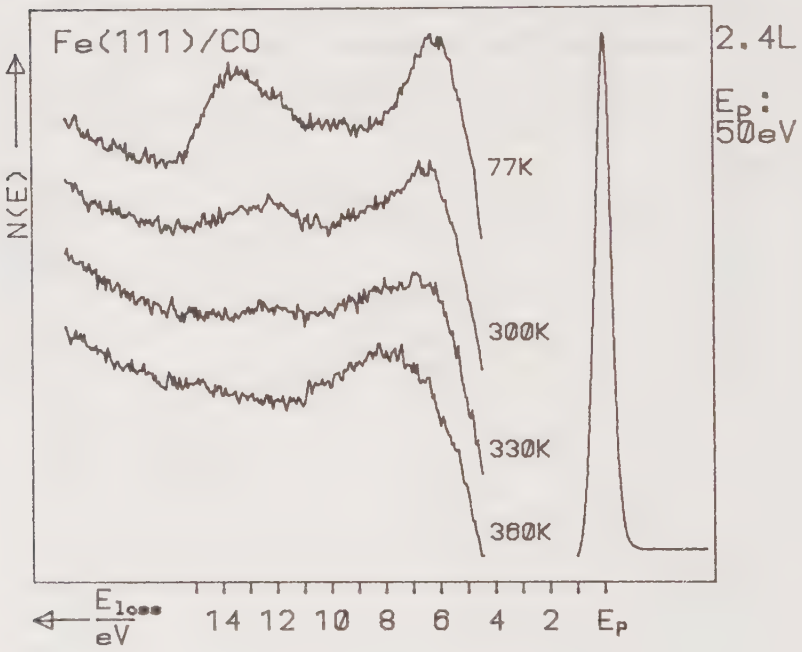


Abb. 43 EEL-Spektren beim Aufheizen eines 77 K-Adsorbates

Die beobachteten Signale der reinen Oberfläche ähneln sehr denjenigen, die Spitzer und Lüth /66/ am Kupfer beobachten konnten. Die Autoren berichten von Signalen bei 7 eV, 4 eV und 2 eV Verlustenergie. Die Verluste bei 4 eV und 2 eV würden durch Interbandübergänge verursacht, während zu dem Verlust bei 7 eV zusätzlich die Anregung einer kollektiven Elektronenschwingung an der Oberfläche (surface plasmon) beitragen soll. Da Plasmonenenergieverluste im allgemeinen im Bereich von 5 eV bis 60 eV auftreten /41/, könnten die in vorliegender Arbeit an der reinen Fe(111)-Oberfläche registrierten Signale ähnliche Ursachen haben. Eine genaue Zuordnung ist mit dem vorliegenden experimentellen Material nicht möglich.

Zur Zuordnung der CO-induzierten Verluste können im Rahmen der in /49/ dargestellten Überlegungen zwei Möglichkeiten diskutiert werden:

a) Zum Spektrum trägt eine einzige Oberflächenspezies bei, die alle Signale verursacht. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus /66/ wäre das 6 eV-Signal mit charge-transfer-Übergängen in das leere 2π-Orbital des CO, das 9,5 eV-Signal auf den singlettgekoppelten 5σ - 2π-Übergang, das 14 eV-Signal auf den singlettgekoppelten 5σ - 2π-Übergang und das 12 eV-Signal auf elektronische Übergänge mit Rydberg-Charakter zurückzuführen.

b) Die Signale im Bereich von 12 eV bis 14 eV werden durch verschieden gebundene CO-Spezies verursacht.

Da elektronische Übergänge mit Rydberg-Charakter bei starker Bindung an die Oberfläche unterdrückt werden, erscheint Möglichkeit b) wahrscheinlicher als a). Besonders deutet die Ähnlichkeit der EEL-Spektren bei 77 K Adsorptionstemperatur und kleineren Belegungen (0,9 L) mit den Spektren nach dem Aufheizen einer 77 K-Sättigungsbelegung auf 300 K (Abb. 43) auf das Auftreten von mehr als einer CO-Adsorptionsspezies hin. Auch die Ergebnisse aus 5.1.1 unterstützen diese Vorstellung. Die ungewöhnliche direkte π-Wechselwirkung von

CO auf den in /62/ mit "deep hollow" bezeichneten Adsorptionsplätzen (vgl. Abb. 14, Atomlage 3) mit den umgebenden Eisenatomen könnte eine Abweichung dieses Systems von der Modellvorstellung verursachen,daß Elektronenenergieverluste von Adsorbatsystemen direkt mit solchen aus der Gasphase zu vergleichen seien /49/. Dadurch wären zusätzliche Strukturen in den vorliegenden EEL-Spektren zu erklären /67/.

Das bei 360 K erhaltene Spektrum deutet in Analogie zu Abb. 24 auf den Zerfall des CO an der Oberfläche hin.

5.1.4 Beugung langsamer Elektronen

Die Adsorption von CO wurde bei 77 K, 140 K und 300 K im LEED-Experiment verfolgt. In keinem Fall treten zusätzliche Reflexe auf, lediglich eine Erhöhung der Hintergrundintensität kann beobachtet werden. Offensichtlich gibt es keine langreichweitige Ordnung der CO-Moleküle auf der Oberfläche, was wegen der Größe der Elementarzelle mit den verschiedenen Adsorptionsplätzen verständlich erscheint. Die Ergebnisse werden durch LEED-Experimente anderer Autoren bestätigt /47, 62/.

5.2 Das System Fe(111)/CO_2

5.2.1 UP-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion

Die Untersuchung der CO_2-Adsorption an polykristallinen Eisenfilmen /6,7,8/ deutet auf das Vorhandensein verschiedener Adsorptionsspezies bei verschiedenen Temperaturen hin. Auch die von Spieß /11/ gemachten Beobachtungen am gestuften (110)-Kristall unterstützen diese Vorstellung. In diesem Kapitel werden UP-Spektren einer Fe(111)-Fläche nach Zugabe verschiedener Dosen von CO_2 im Temperaturbereich von 77 K bis 370 K vorgestellt. Die aus den UP-Spektren ermittelten Austrittspotentialänderungen bezogen auf die reine Oberfläche befinden sich in Tabelle 4.

Abb. 44 zeigt die CO_2-Adsorption bei 77 K. Mit steigender Belegung beobachtet man das Auftreten zweier Signale, die bei 1,5 L CO_2-Angebot bei 12 eV und 8 eV Bindungsenergie liegen. Bei kleinen Belegungen tritt anfänglich nur zusätzliche Intensität um 9 eV auf; das Maximum dieses Signals verschiebt sich schließlich mit steigender Belegung auf 8 eV. Auch das Signal bei höherer Bindungsenergie erleidet eine belegungsabhängige Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien, die aber nur ca. 0,4 eV ausmacht. Übersteigt der Zugabedruck den Gleichgewichtsdruck des festen CO_2 bei 77 K ($2 \cdot 10^{-6}$ Pa), so kondensiert das Gas in dickerer Schicht, und die UP-Signale überdecken fast völlig das zugrundeliegende Fe(111)-Spektrum (Abb. 45). Die beiden Emissionsmaxima des molekular kondensierten CO_2 liegen bei etwas über 8 eV und etwas über 12 eV Bindungsenergie. Die Emission bei 16 eV stellt die Sekundärelektronenkaskade dar. Ein Vergleich mit den Spektren des am Fe(110) und am gestuften Fe(110) kondensierten CO_2 /11/ und mit dem Gasphasenspektrum in Abb. 6 zeigt, daß das Signal bei niedrigerer Bindungsenergie auf eine Ionisierung aus dem $1\pi_g$-Orbital und das Signal bei höherer Bindungsenergie auf die Überlagerung der Ionisierungen aus dem $1\pi_u$- und dem $3\sigma_u$-Orbital zurückzuführen ist. Da der Ionisierungsquerschnitt des $4\sigma_g$-Orbitals bei der verwendeten

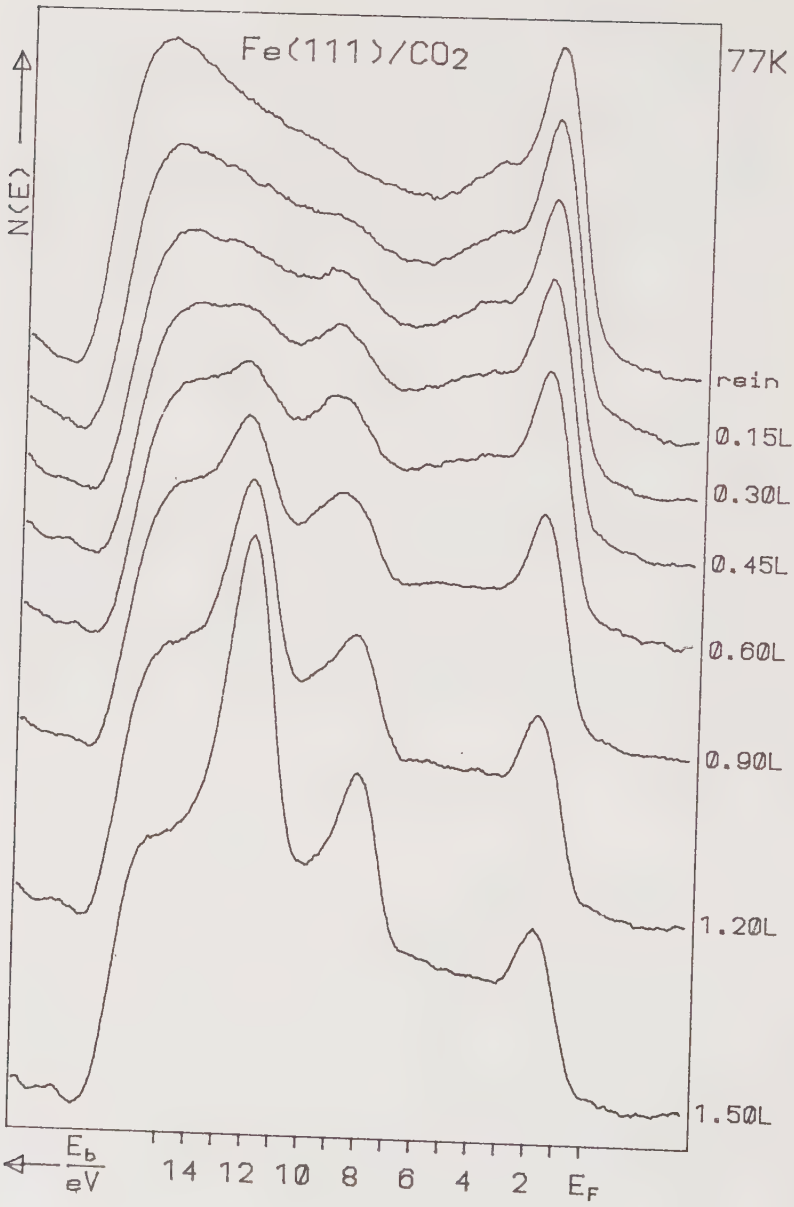


Abb. 44 UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 77 K

Abb. 45 UP-Spektren einer reinen Fe(111)-Fläche und des CO_2-Kondensates

He(I)-Strahlung klein ist, ist es hier nicht zu sehen. Die im Adsorptionsfall bei steigender Belegung beobachtbare Verschiebung der $1\pi_u$, $3\sigma_u$-Emission um 0,4 eV zu kleineren Bindungsenergien läßt sich durch extramolekulare Relaxationseffekte erklären. Die Größenordnung solcher Effekte, die durch die Verringerung des Abstandes zu den nächsten Nachbarmolekülen bedingt werden, beträgt im Fall des CO_2 bis zu 1 eV, wie der Vergleich von Bindungsenergiewerten beim festen CO_2 /74/ mit solchen beim gasförmigen CO_2 zeigt.

Wird das 77 K-Adsorbat auf 140 K erwärmt, verschwindet das höherenergetische Signal, und es tritt nur noch ein deutlicher Peak bei 9 eV auf; ein zusätzliches Signal im Bereich von 5 eV bis 6 eV kann außerdem vermutet werden. Dies ist in Abb. 46 zu sehen. Bildet man das Differenzspektrum b)-c), so sollte das Ergebnis darstellen, was sich beim Aufheizprozess geändert hat. Zum Vergleich ist in der Abb. 46 nochmal das verkleinerte Spektrum des molekular kondensierten CO_2 gezeigt. Die Tatsache, daß bei kleinen Belegungen bei 77 K auch ein Signal bei 9 eV zu beobachten ist (Abb. 44), und daß das Differenzspektrum in Abb. 46 große Ähnlichkeit mit dem des molekularen CO_2 besitzt, legt folgende Schlüsse nahe:

Bei höheren Belegungen liegt bei 77 K an der (111)-Fläche größtenteils molekular adsorbiertes CO_2 vor, während bei kleinen Belegungen eine andere Adsorptionsspezies vorherrscht. Beim Aufheizen von 77 K auf 140 K desorbiert molekulares CO_2.

Die obigen Schlußfolgerungen werden durch Messungen der Änderung des Austrittspotentials bekräftigt. Abb. 47 zeigt die Verhältnisse an der Fe(111)-Fläche a) im Vergleich zur gestuften Fe(110)-Fläche b). Teil b) der Abbildung wurde schon im Kapitel 4.2 beschrieben, die Meßwerte aus a) wurden UP-Spektren entnommen. Qualitativ besteht zwischen a) und b) Übereinstimmung, die Effekte sind jedoch an der Fe(111)-Fläche wesentlich stärker ausgeprägt. Die Adsorption bei 140 K führt hier zu einer Erhöhung des Austrittspotentials um 1250 mV, Abpumpen der Gasphase und Einkühlen auf 77 K bringt

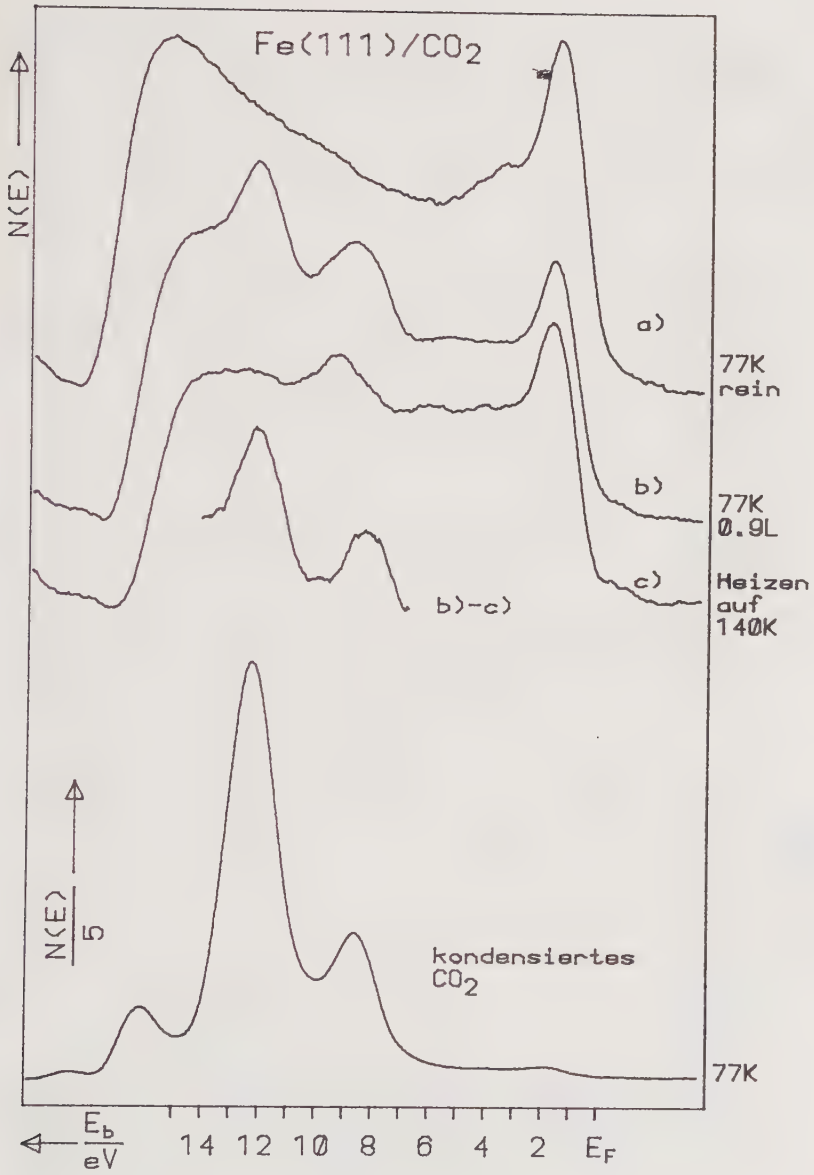


Abb. 46 UP-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen und Belegungen

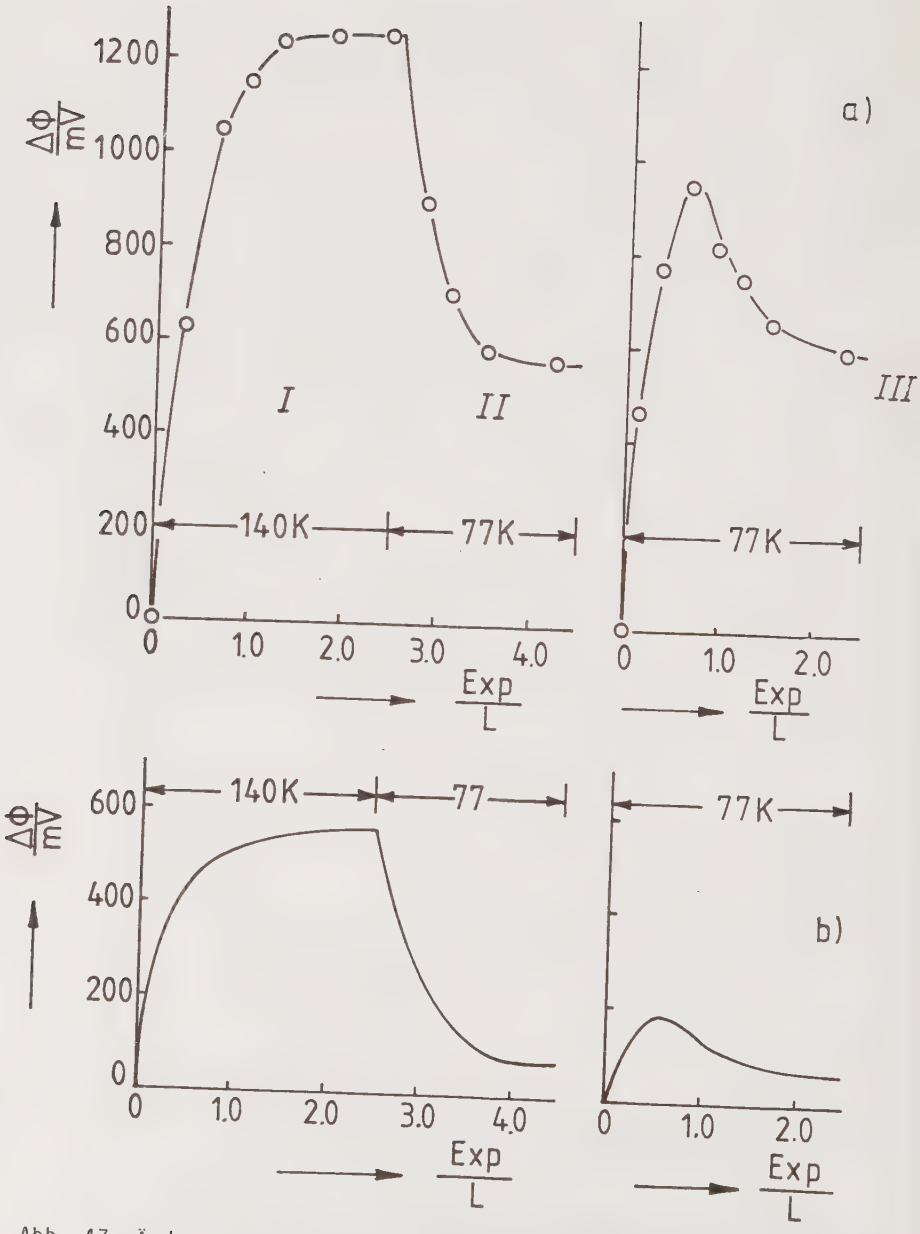


Abb. 47 Änderungen des Austrittspotentials einer Fe(111)-Fläche a) und einer gestuften Fe(110)-Fläche b) bei CO_2- Adsorption

keine Änderung (I). Nachfolgende CO_2- Zugabe bei 77 K führt zu einer relativen Austrittspotentialerniedrigung von 700 mV (II). Wird die Adsorption direkt bei 77 K verfolgt, so ergibt sich eine Kurve, die als Überlagerung der beiden Vorgänge aufgefaßt werden kann. Die Endwerte bei beiden Experimenten stimmen gut überein (III).

Die bei Adsorption bei 140 K beobachteten UP-Spektren zeigt Abb. 48 (diese Spektren liegen Abb. 47 a) Teil I zugrunde). Mit steigendem CO_2-Angebot sieht man die Ausbildung eines deutlichen Signals bei etwas über 9 eV Bindungsenergie und eines schwachen Signals bei 6 eV Bindungsenergie. Diese "140 K-Spezies" ist der durch Aufheizen des 77 K-Adsorbates entstandenen Spezies (Abb. 46 c)) sehr ähnlich. Ganz allgemein entsprechen die Spektren, die bei direkter CO_2-Belegung der reinen Oberfläche bei einer bestimmten Temperatur T meßbar sind, denjenigen, die man beim Aufheizen eines bei tieferer Temperatur erzeugten Adsorbates auf T beobachten kann. Eine solche Aufheizreihe zeigt Abb. 49. Über 200 K verschwindet das ausgeprägte Signal bei 9 eV zugunsten einer breiten Emission zwischen 5 eV und 9 eV Bindungsenergie mit einem Maximum zwischen 6 eV und 8 eV. Ab 273 K verschiebt sich dieses Maximum immer mehr zu niedrigeren Bindungsenergien, um bei Temperaturen größer 330 K bei 6 eV zu erscheinen.

Bei einer Adsorptionstemperatur von 100 K wird offensichtlich weniger molekular vorliegendes CO_2 gebunden als bei 77 K. Eine entsprechende Belegungsreihe ist in Abb. 50 dargestellt. Bei kleinen Belegungen erscheint zunächst das 9 eV-Signal, nach 1,2 L CO_2-Angebot hat sich das 12 eV-Signal ausgebildet, und auch bei 6 eV ist wieder eine zusätzliche Emission zu sehen. Dieses Spektrum entspricht der "140 K-Spezies" mit geringeren Beimischungen der 12 eV- und 8 eV-Signale (molekulares CO_2) als bei 77 K Adsorptionstemperatur. Höhere CO_2-Dosen als 1,2 L bewirken keine merkliche Änderung in den UP-Spektren mehr. Eine nachfolgende Aufheizserie (Abb. 51) weist große Ähnlichkeiten zu Abb. 49 auf.

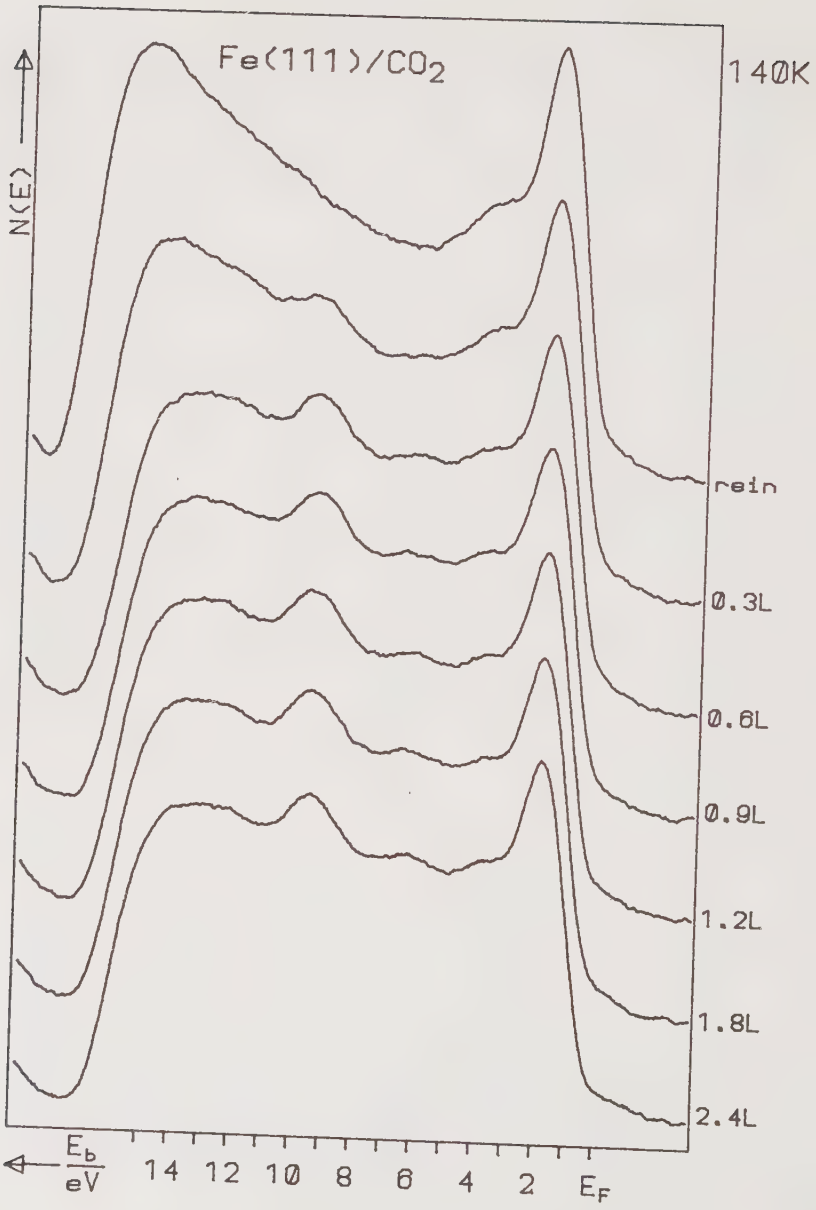


Abb. 48 UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 140 K

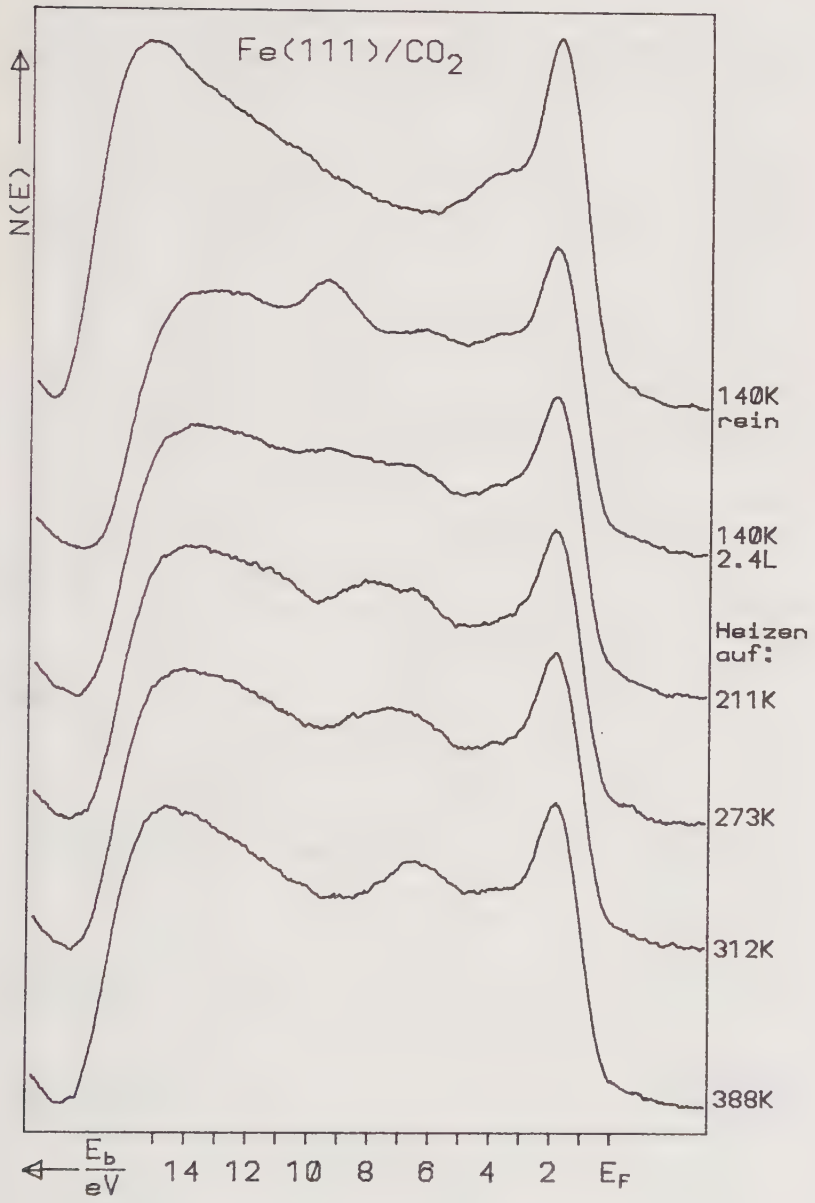


Abb. 49 UP-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

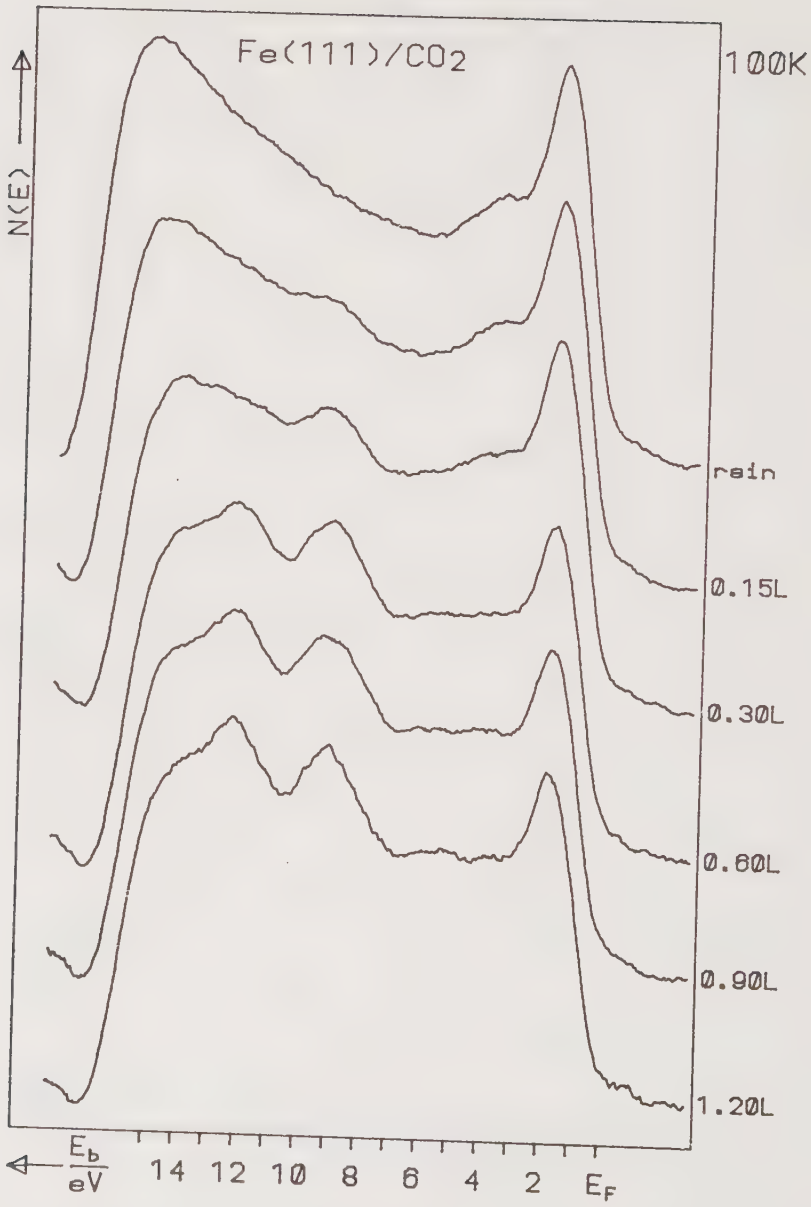


Abb. 50 UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 100 K

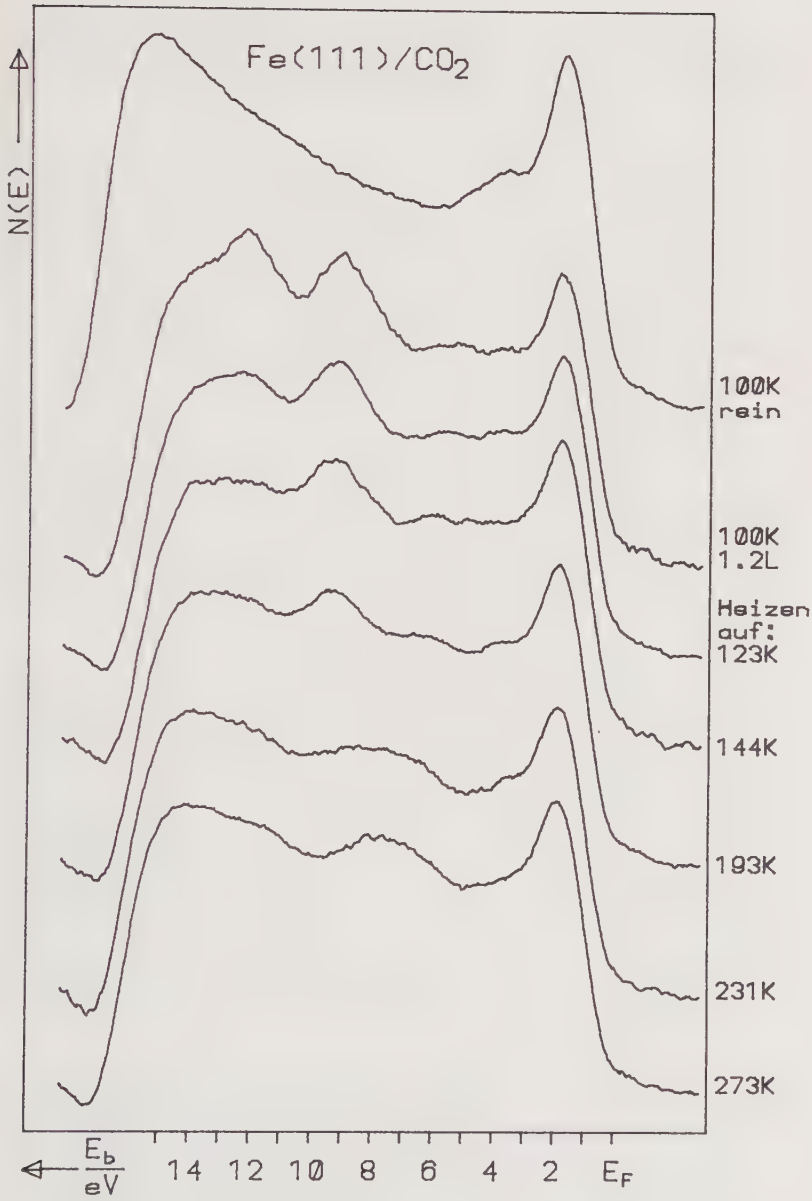


Abb. 51 UP-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

Die folgenden Abbildungen zeigen die UP-Spektren während der Adsorption von CO_2 bei den Temperaturen 180 K, 250 K und 330 K.

Eine Sättigungsbelegung bei 180 K (Abb. 52) erzeugt die beiden Signale der "140 K-Spezies", allerdings mit geringerer Intensität . Die an die Belegung anschließende Aufheizserie (Abb. 53) läßt wieder in Übereinstimmung mit Abb. 49 und Abb. 51 die Verbreiterung und Verschiebung des 9 eV-Signals zu niedrigeren Bindungsenergien erkennen, das endgültige 340 K-Spektrum ähnelt stark dem 388 K-Spektrum aus Abb. 49. Die Adsorption bei 250 K (Abb. 54) erzeugt nur das breite Signal zwischen 5 eV und 9 eV, das Aufheizen auf höhere Temperaturen (Abb. 55) läßt auch hier wieder das 6 eV-Signal entstehen. Bei einer Adsorptionstemperatur von 330 K kann schließlich nur die Ausbildung dieses 6 eV-Signals beobachtet werden das Aufheizen nach 2,7 L CO_2-Angebot auf 370 K (letztes Spektrum in Abb. 56) bringt keine merkliche Änderung im UP-Spektrum.

Eine zusammenfassende und vergleichende Übersicht der im UP-Spektrum beobachtbaren Effekte bei der direkten CO_2-Adsorption bei verschiedenen Temperaturen und ähnlichen Dosen von 1,2 L bis 2,0 L zeigt Abb. 57. Hier ist nur der Bereich der Spektren, in dem adsorbatinduzierte Signale registriert werden, dem Spektrum einer reinen Fe(111)-Oberfläche gegenübergestellt. Zum Vergleich sind im mittleren Kasten die UP-Signale von CO (a); 0,9 L bei 140 K vgl. Abb. 32) und zerfallenem CO plus CO bei 140 K (b); 140 K + 0,6 L vgl. Abb. 33) dargestellt. Aus dieser Abbildung ist deutlich das temperaturabhängige Auftreten von mindestens drei verschiedenen Adsorptionsspezies zu erkennen.

Bei 77 K herrscht schwach adsorbiertes, molekulares CO_2 an der Oberfläche vor, während bei 140 K eine Spezies zu beobachten ist, die dem ungestörten CO_2 nicht mehr ähnelt, aber auch offensichtlich nicht nur durch das Vorhandensein von CO bzw. CO plus O (was durch Zerfall des CO_2 entstanden sein könnte) zu erklären ist. Die UP-Spektren bei Temperaturen

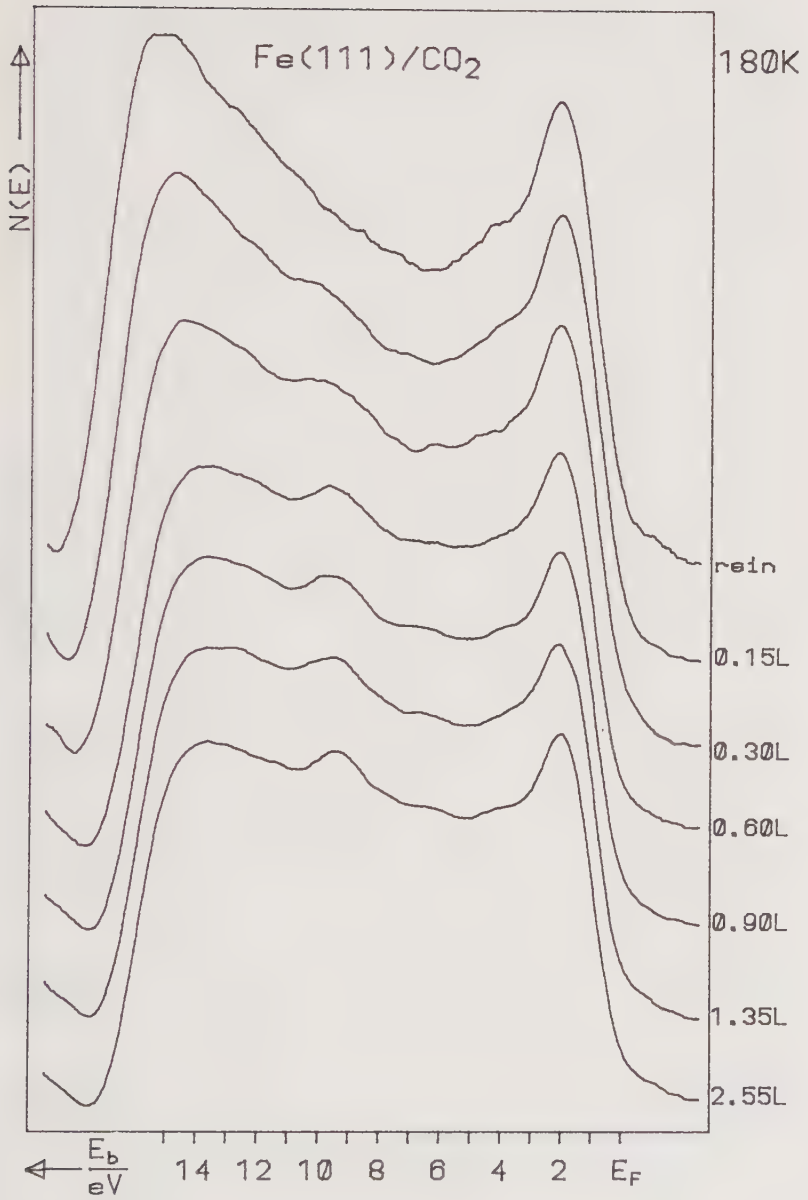


Abb. 52 UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 180 K

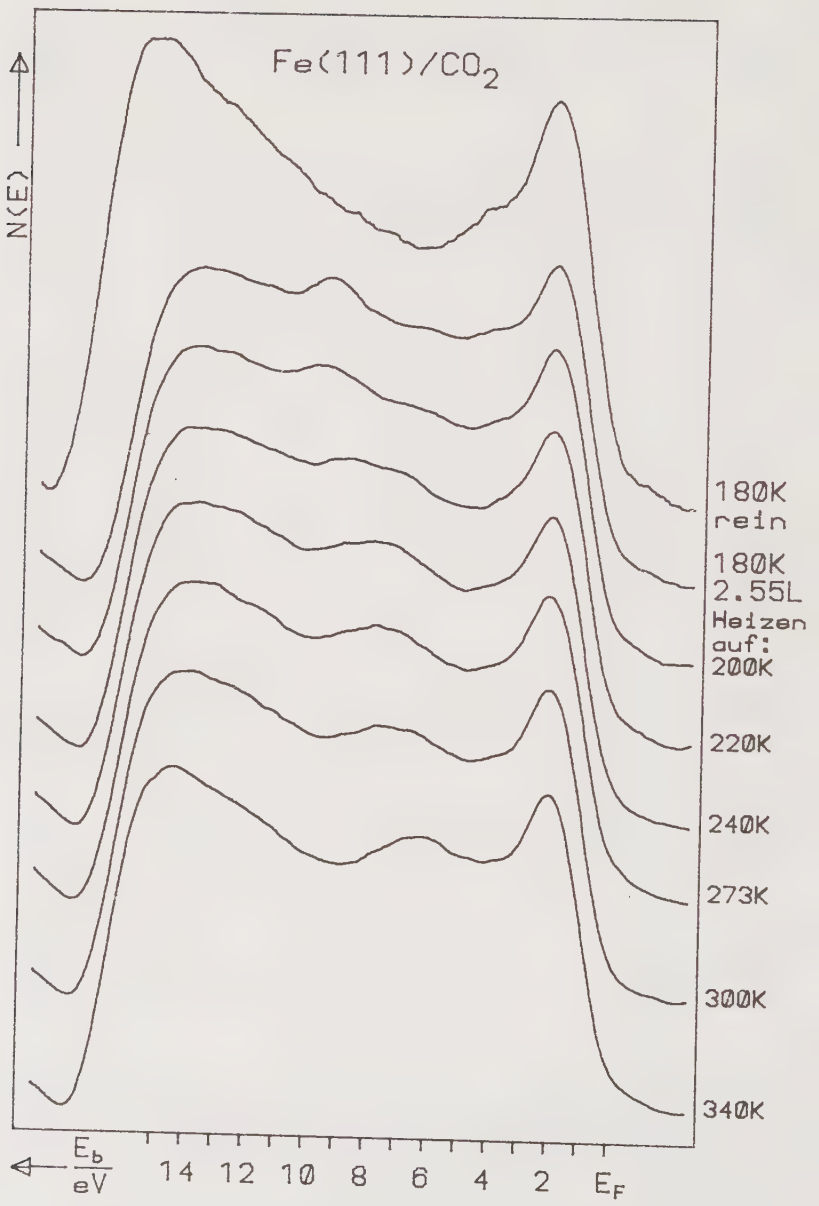


Abb. 53 UP-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

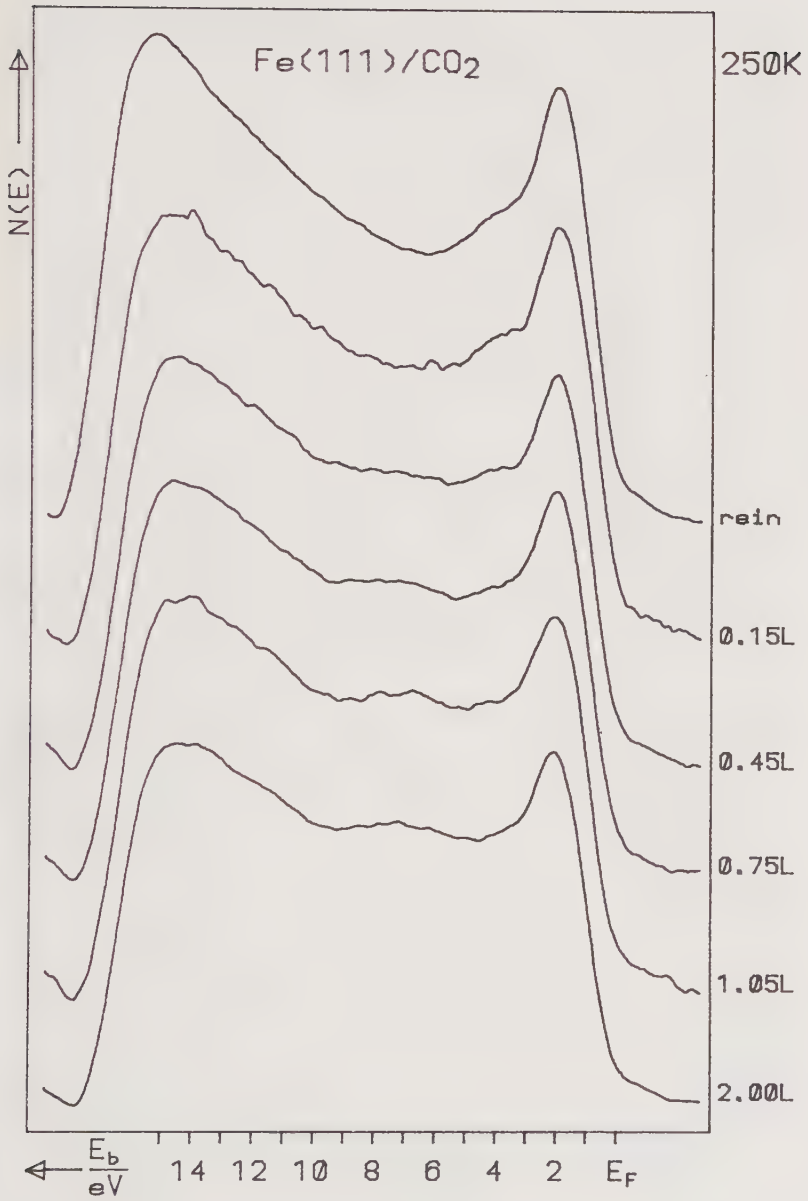


Abb. 54 UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 250 K

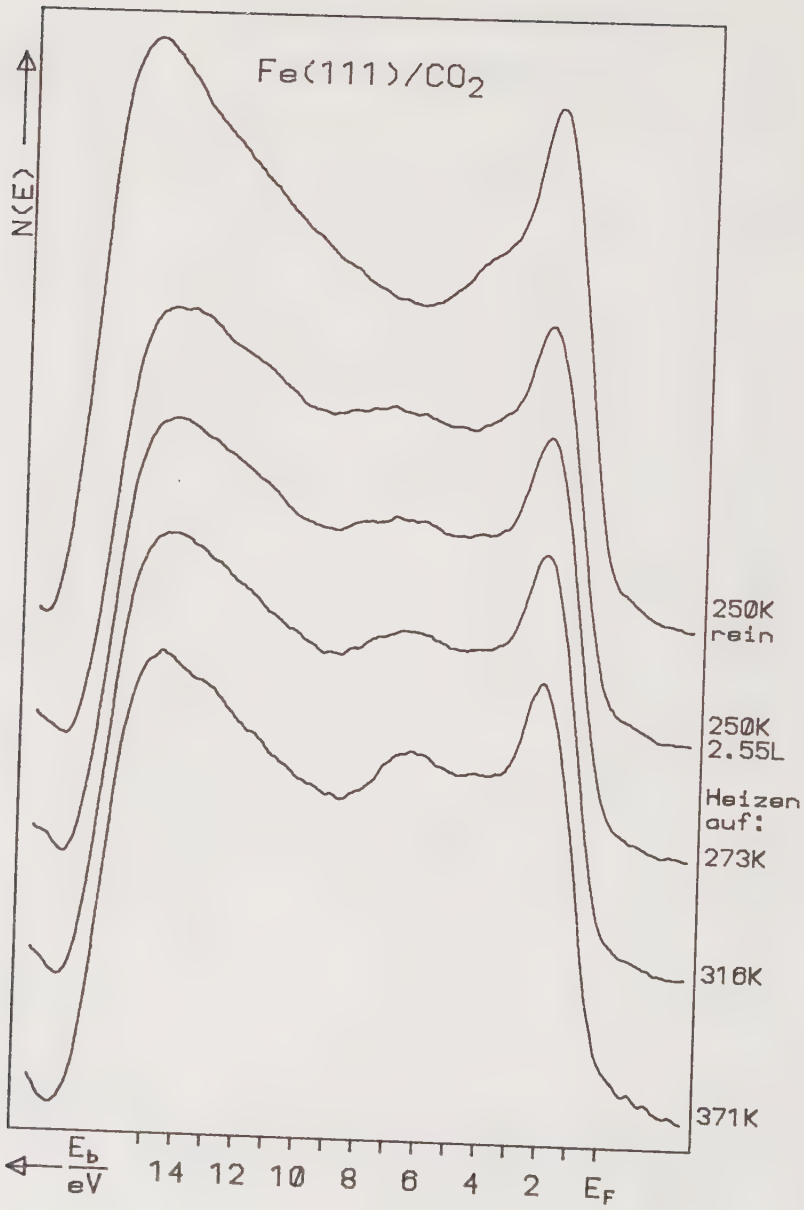


Abb. 55 UP-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen

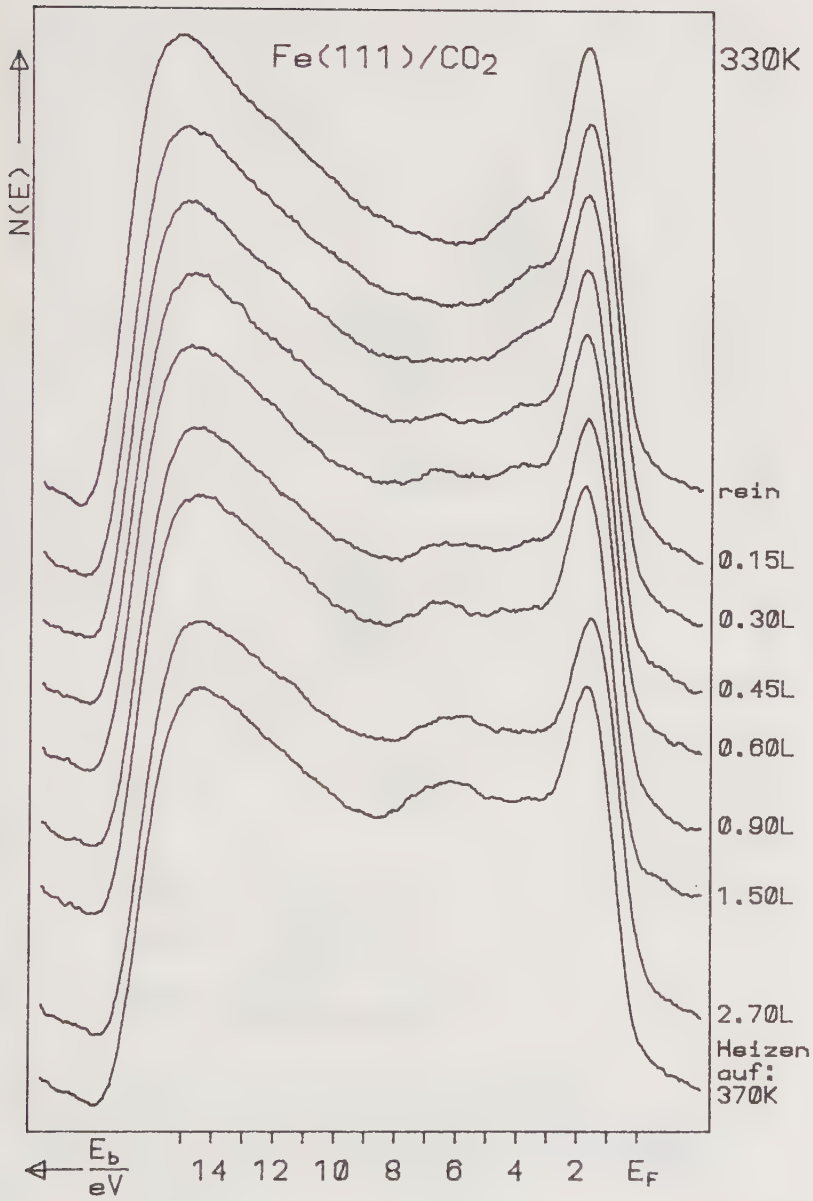


Abb. 56 UP-Spektren bei der CO_2 -Adsorption bei 330 K

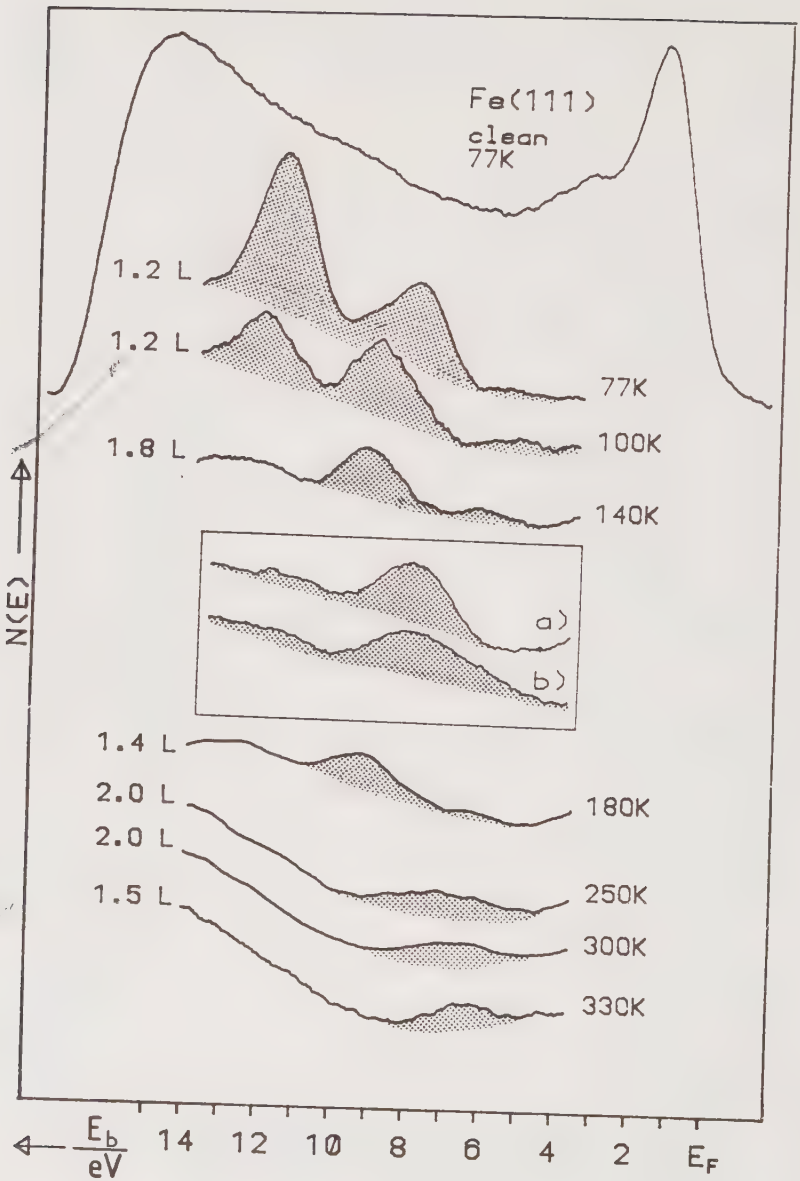
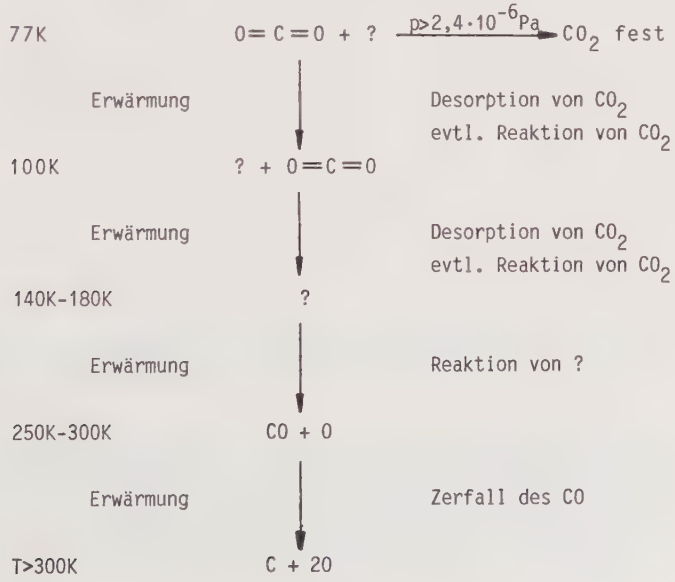


Abb. 57 Vergleichende Übersicht der adsorbatinduzierten UP-Signale bei verschiedenen Temperaturen
a) UP-Signale von CO; b) UP-Signale von CO + C,O

größer oder gleich 330 K lassen sich zweifellos durch eine Emission aus den 2-p-Orbitalen von atomar gebundenem Sauerstoff erklären, was auf eine vollständige Dissoziation des CO_2 auf der Oberfläche schließen läßt. Das breite Signal zwischen 5 eV und 9 eV, das bei Adsorptionstemperaturen zwischen 200 K und 300 K auftritt, könnte durch das Vorliegen von Kohlenmonoxid neben Sauerstoff begründet sein. Ein Hinweis darauf ist auch aus Abb. 58 zu entnehmen, in der das Differenzspektrum einer bei Raumtemperatur 2 L CO_2 ausgesetzten Fe(111)-Fläche und dem auf 370 K aufgeheizten Adsorbat dargestellt ist. Aus dem Differenzspektrum b) - c) folgt, daß im Spektrum b) größere Intensitätsanteile bei 8 eV und 12 eV (entspricht den CO-Emissionen) und kleinere Intensitätsanteile bei 6 eV (entspricht der O-Emission) vorhanden sind.

Aufgrund der obigen Schlußfolgerungen zeichnet sich der folgende, temperaturabhängige Reaktionsweg des CO_2 auf der Fe(111)-Oberfläche ab:



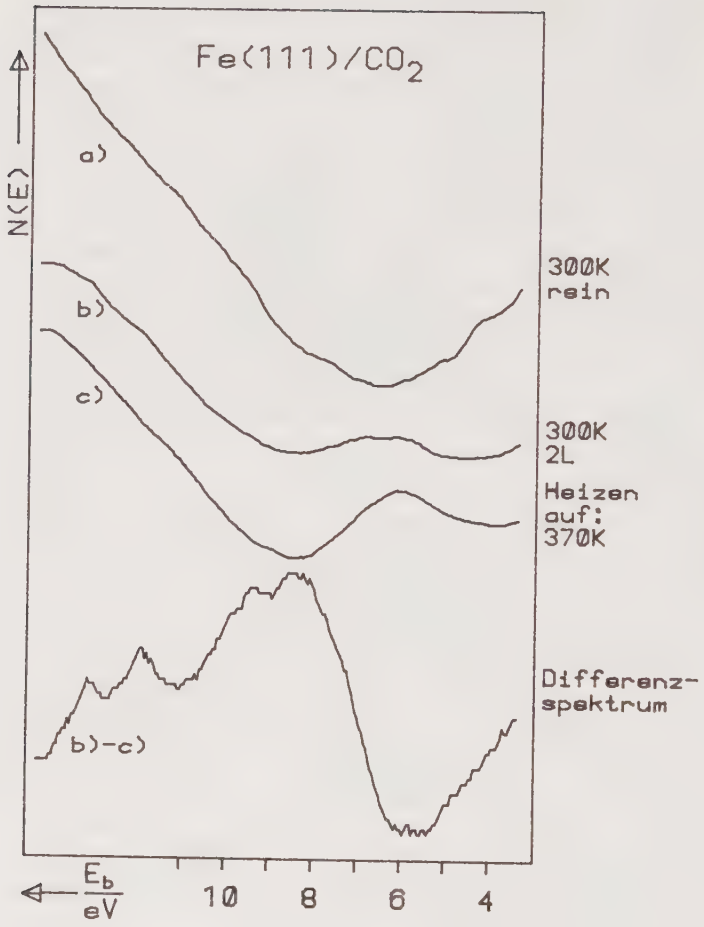


Abb. 58 Teilenergiebereich aus UP-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 300 K nebst Differenzspektrum

Die "?-Spezies" entspricht der von Spieß am gestuften Fe(110) postulierten Carbonatspezies. Sollte der Reaktionsweg tatsächlich direkt über einen Zerfall des CO_2 in CO und O verlaufen, was aber erst bei Temperaturen ab 200 K zu beobach-

Abb. 44 CO_2 bei 77K		Abb. 48 CO_2 bei 140K		Abb. 50 CO_2 bei 100K		Abb. 52 CO_2 bei 180K		Abb. 54 CO_2 bei 250K		Abb. 56 CO_2 bei 330K		Abb. 51 CO_2, 100K-273K	
	$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV		$\Delta\Phi$ in mV
77K 0,15L	250	140K 0,3L	620	100K 0,15L	600	180K 0,15L	400	250K 0,15L	400	330K 0,15L	210	100K 1,2L	1190
77K 0,30L	470	140K 0,6L	1050	100K 0,30L	990	180K 0,30L	700	250K 0,45L	650	330K 0,30L	250	Heizen 140K	1400
77K 0,45L	780	140K 0,9L	1170	100K 0,60L	1200	180K 0,60L	1140	250K 0,75L	750	330K 0,45L	300	Heizen 144K	1400
77K 0,60L	950	140K 1,8L	1250	100K 0,90L	1250	180K 0,90L	1140	250K 1,05L	800	330K 0,60L	380	Heizen 193K	1200
77K 0,90L	820	Kühlen 77K +0,3L	900	100K 1,20L	1190	180K 1,35L	1140	250K 2,0L	800	330K 0,90L	500	Heizen 231K	1000
77K 1,20L	750	77K +0,3L	700			180K 2,55L	1140			330K 1,50L	500	Heizen 273K	950
77K 1,50L	650	77K +0,3L	580							330K 2,70L	630		
77K 2,40L	600	77K +0,75L	570							Heizen 370K	550		

Tabelle 4 Austrittspotentialänderungen bei der CO_2-Adsorption ermittelt aus den UP-Spektren aus 5.2.1

ten ist, erscheint eine Carbonatbildung aus dem CO_2 bei niedrigen Temperaturen als unwahrscheinlich. Dagegen spricht auch das Auftreten der zugehörigen UP-Signale schon bei niedrigen CO_2-Dosen bei 140 K und 77 K. Wahrscheinlicher ist der Zerfall des linearen CO_2 über einen Precursor-Zustand, der als ein anionisches, gewinkeltes CO_2^- beschrieben werden kann /85/.

An der Erlanger Instituts-Apparatur ist es nicht möglich, genauere Informationen über diesen Precursor-Zustand zu erhalten. Weiterhin ist es notwendig, das oben beschriebene CO_2-Reaktionsschema, das stellenweise eher spekulativ begründet ist (z.B. der Nachweis von CO und O nebeneinander bei Raumtemperatur), durch geeignete Experimente zu überprüfen. Eine detaillierte Diskussion soll daher erst nach der Vorstellung der Meßergebnisse bei BESSY erfolgen.

5.2.2 EEL-spektroskopische Meßergebnisse und Diskussion

Bei einer Adsorptionstemperatur von 140 K sind die im UP-Spektrum beobachteten Effekte an der Fe(111)-Oberfläche wesentlich deutlicher als die an der gestuften Fe(110)-Oberfläche. Es bestand daher die Hoffnung, von der "140 K-Spezies" auch ein charakteristisches EEL-Spektrum beobachten zu können.
Zunächst sollen die EEL-Spektren bei 77 K Adsorptionstemperatur wiedergegeben werden. In der Belegungsserie in Abb. 59 sieht man das Anwachsen von vier adsorbatinduzierten Verlusten, die nach 8,2 L CO_2-Angebot bei 8,5 eV, 12 eV (Schulter), 13,3 eV und 15,3 eV Verlustenergie liegen. In Stadien kleiner Belegung erscheint zunächst ein schwaches Signal um 9 eV. Die vier Verluste zeigen die gleiche energetische Lage wie diejenigen, die man bei der Kondensation des CO_2 beobachten kann. In Abb. 60 sind die entsprechenden Spektren in Abhängigkeit von der Primärenergie wiedergegeben. Mit steigender Primärenergie werden alle Strukturen undeutlicher, die Schulter bei 12 eV verschwindet, und die

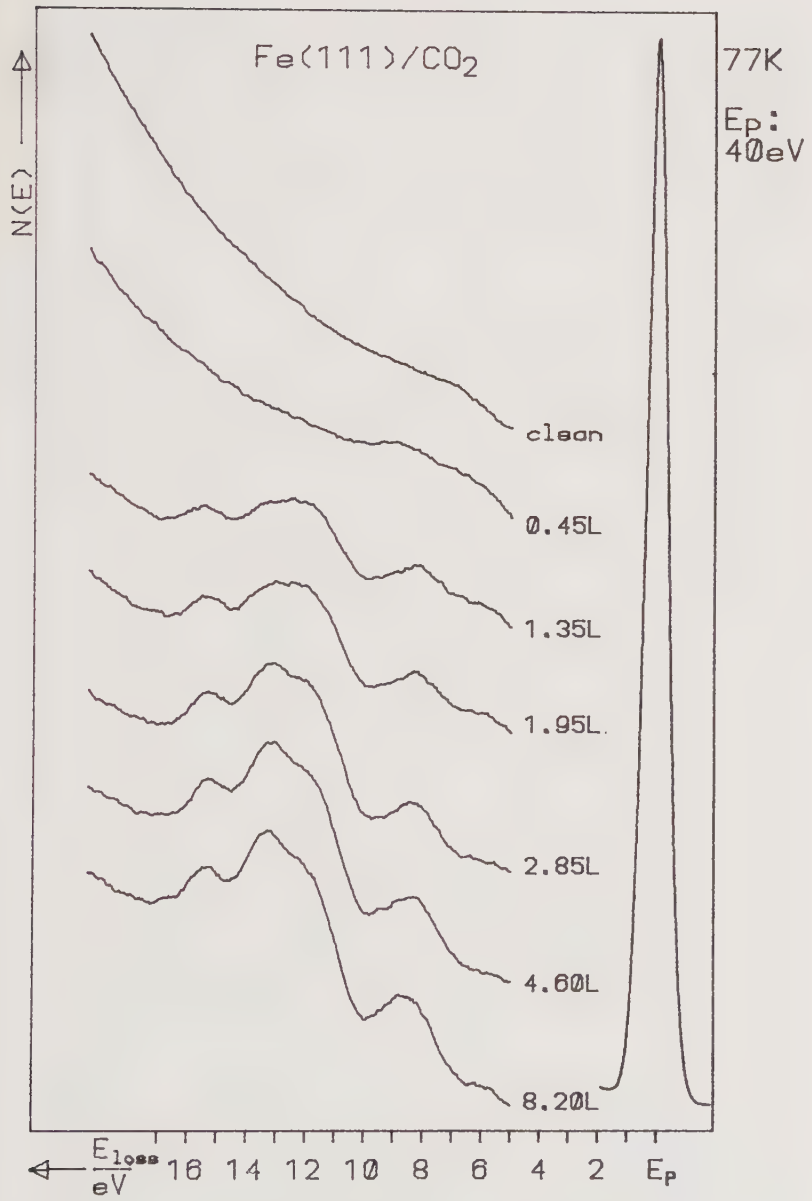


Abb. 59 EEL-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 77 K.
Der Primärpeak dient zur Festlegung der Skala

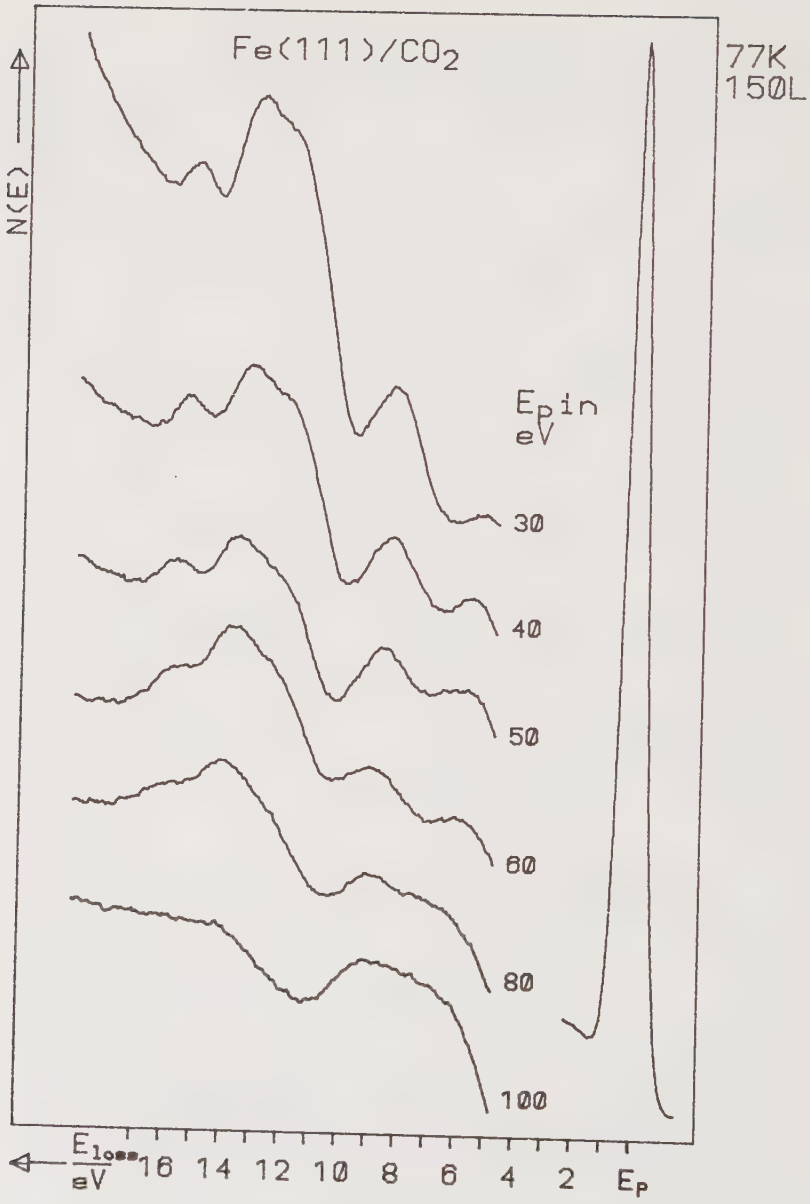


Abb. 60 Primärenergieabhängigkeit der EEL-Signale eines CO_2 -Kondensates bei 77 K

Maxima der Verluste bei 13,3 eV und 15,3 eV (E_p = 40 eV) verschieben sich zu höheren Verlustenergien. Auch die Position des 8,5 eV-Signals wandert zu leicht höheren Verlustenergien. Bei 30 eV bis 60 eV Primärenergie ist bei 6 eV Verlustenergie ein zusätzliches Signal zu diskutieren; des weiteren ist beim Übergang zu höheren Primärenergien eine breite Intensitätsverteilung im Bereich von 6 eV bis 10 eV Verlustenergie zu sehen.

Diese Beobachtungen entsprechen bis auf kleine Abweichungen denjenigen von Spieß am Adsorptionssystem Fe(110)/CO_2 kondensiert und Fe(110) gestuft/CO_2 kondensiert /11/. Mit Hilfe von Abb. 61 können die registrierten Verluste als elektronische Übergänge interpretiert werden. Hierzu wurde das Kondensatspektrum bei 40 eV Primärenergie einer Übersicht von Gasphasenspektren in verschiedenen Energiebereichen /68/ maßstäblich angepaßt. Die Behandlung von elektronischen Übergängen, die durch Elektronenbeschuß angeregt wurden, mit den optischen Auswahlregeln ist an sich nur bei höheren Elektronenenergien (ab 50 eV) zulässig, da bei kleineren Primärenergien beispielsweise die optisch verbotenen Singlett-Triplett-Übergänge möglich sind. Dennoch wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit der Effekte das 40 eV-Spektrum aus Abb. 60 in Abb. 61 zum Vergleich gewählt, zumal große Unterschiede zum 60 eV-Spektrum in Abb. 60 nicht bestehen.
Im folgenden soll zunächst auf das Gasphasenspektrum eingegangen werden. Die Intensität eines dipolinduzierten elektronischen Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Matrixelementes $\langle \Psi_a | \underline{p} | \Psi_g \rangle$ mit Ψ_a und Ψ_g als Wellenfunktionen des angeregten bzw. des Grundzustandes und $\underline{p}$ als Dipoloperator. Das CO_2-Molekül hat $D_{\infty h}$ -Symmetrie und einen $^1\Sigma_g^+$ Grundzustand. Aus der Charakterentafel /99/ ist zu entnehmen, daß die Translation in x,y-Richtung der Symmetrierasse Π_u und in z-Richtung der Symmetrierasse Σ_u^+ entspricht (z ist hier die Molekülachse). Ein elektronischer Übergang ist theoretisch nur dann mit einer von 0 verschiedenen Intensität zu erwarten, wenn der Integrand im Übergangsmoment totalsymmetrische Anteile besitzt. Aus der Kombination mit

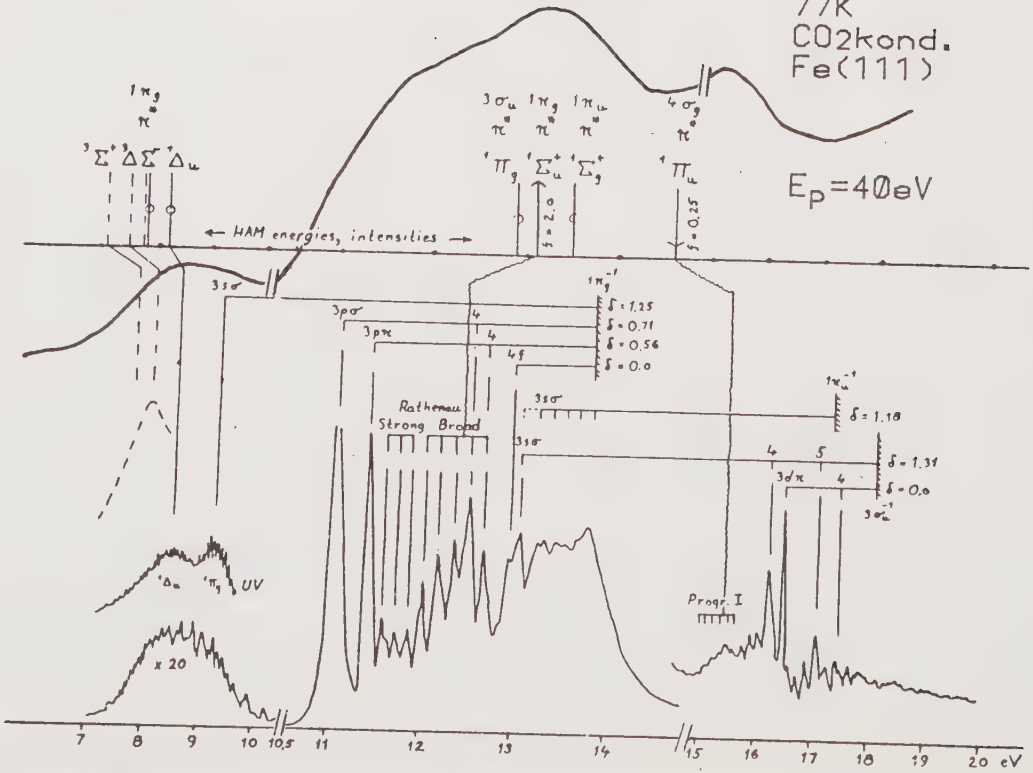
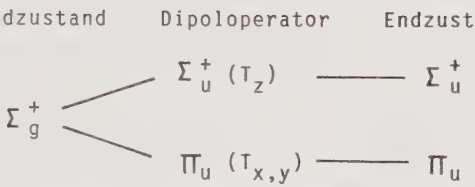


Abb. C4 Vergleich der elektronischen Anregungsenergien und Intensitäten

dem Σ_g^+ -Grundzustand ergibt sich aus dem Übergangsmoment, daß gemäß



nur Übergänge mit einem Σ_u^+ oder einem Π_u-Endzustand dipolerlaubt sind.

Diese erlaubten Übergänge finden sich im Gasphasenspektrum als breite Banden mit Schwingungsstruktur bei 15,5 eV (entspricht einer $4\sigma_g$ - $2\pi_u$ -Anregung) und als "Rathenau-Band" von 11eV bis 13 eV (entspricht der $1\pi_g$ - $2\pi_u$-Anregung mit dem Σ_u^+-Endzustand). Weitere intensive Strukturen im Spektrum sind die Rydbergserien vom Typ $1\pi_g$ - $np\sigma_u$ und $1\pi_g$ - $np\pi_u$, die zum Ionisierungspotential des $1\pi_g$ -Orbitals von 13,7 V konvergieren, die Rydbergserie vom Typ $1\pi_u$ - $3s\sigma_g$, die zum Ionisierungspotential des $1\pi_u$ -Orbitals von 17,3 V konvergiert und die Rydbergserien vom Typ $3\sigma_u$ - $ns\sigma_g$ und $3\sigma_u$ - $nd\pi_g$, die zum Ionisierungspotential des $3\sigma_u$-Orbitals von 18,0 V konvergieren.

Eine $1\pi_g$ - $2\pi_u$-Anregung führt weiterhin zu fünf Endzuständen im Energiebereich unter 9 eV, deren Anregungen aber sämtlich verboten und deshalb nur mit sehr kleiner Intensität zu beobachten sind ($^3\Sigma_u^+$, $^3\Delta_u$, Σ_u^-, $^3\Sigma_u^-$, Δ_u, x 20!).

Im Kondensatspektrum fällt zunächst auf, daß die Intensität des Verlustes um 8,5 eV in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Strukturen über 10 eV. Ordnet man diesen Verlust einer Überlagerung der fünf oben genannten Übergängen zu, so lassen sich mehrere Argumente für die ungewöhnlich hohe Intensität finden:

a) Dipolstreuung bei EELS liegt nur dann vor, wenn in Transmission oder spekular gemessen wird. In vorliegendem Fall

wird aber durch den Analysator über einen großen Raumwinkel integriert, so daß auch Elektronen, für die die Auswahlregeln nicht streng gelten,erfaßt werden.

b) Durch Verwendung von Primärelektronen niedriger Energie werden triplettgekoppelte Übergänge ermöglicht (spin-flip)

c) Die Symmetrieauswahlregeln werden durch assymetrische Molekülschwingungen aufgeweicht. Im Festkörper sind zusätzliche Schwingungsmoden vorstellbar.

Die im Gasphasenspektrum als intensitätsstarke, scharfe Signale erscheinenden Rydbergübergänge sollten im Festkörper stark unterdrückt sein, da die Endzustände durch die Population von Orbitalen höherer Hauptquantenzahlen eine große räumliche Ausdehnung besitzen. Demnach korreliert vermutlich die breite Intensitätsverteilung von 11 eV bis 14 eV im Kondensatspektrum mit dem Rathenau-Band in der Gasphase und stellt eine elektronische Anregung vom Typ $1\pi_g$ - $2\pi_u$ dar. Das deutliche Maximum im Kondensatspektrum bei 13,5 eV kann durch die Beimischung eines intensitätsstarken $1\pi_u$ - $3s\sigma_g$-Übergangs (Gasphase 13,2 eV) erklärt werden. Dieser Übergang hat gemäß den Autoren in /68/ eher Valenzcharakter.

Aufgrund der oben genannten Argumente a) bis c) ist aber auch das Beimischen von Intensität der verbotenen Übergänge wie $3\sigma_u$ - $2\pi_u$ ($^1\Pi_g$) und $1\pi_u$ - $2\pi_u$ ($^1\Sigma_g^+$), die in diesem Energiebereich liegen, zu diskutieren.

Das Signal bei 15,5 eV im Kondensatspektrum steht in Einklang mit einer $4\sigma_g$ - $2\pi_u$-Anregung in der Gasphase. Ab 13,7 e Verlustenergie (1. Ionisierungspotential) ist mit einer Ionisierung des CO_2 zu rechnen; im Kondensatspektrum sind dafür keine Hinweise zu sehen. Bei Erhöhung der Primärenergie der Elektronen sollten triplettgekoppelte Elekronenübergänge zugunsten der singlettgekoppelten zurücktreten; aus dem tatsächlichen Verhalten der Signale im Kondensatspektrum ergeben sich aber keine weitergehenden Aufschlüsse. Die mit der Änderung der Primärenergie einhergehende Verschiebung der Verlustmaxima deutet jedoch darauf hin, daß mehrere Übergänge

zu einem Signal beitragen, deren Anregungsquerschnitte unterschiedlich von der Primärenergie abhängen. Der Verlust bei 6 eV im Kondensatspektrum hat kein Analogon im Gasphasenspektrum und wird offenbar durch die Wechselwirkung der CO_2-Moleküle untereinander bzw. mit der Oberfläche ermöglicht.

Abb. 62 zeigt die EEL-Spektren der CO_2-Adsorption bei 140 K. Außer einer maximalen Vergrößerung des Primärpeaks um einen Faktor 2,5 ab 1,8 L Gasdosis sind kaum interpretierbare Signale zu beobachten. Lediglich im Bereich um 10 eV und 7 eV Verlustenergie ist zusätzliche Intensität zu vermuten (Spektrum c) 2,4 L). Abkühlen auf 77 K und weiteres CO_2-Angebot führt zu einem Spektrum (d)) ähnlich wie in Abb. 49 (1,35 L). Heizt man wieder auf 140 K (e)), so bleibt im Bereich von 12 eV bis 15 eV ein schwaches Signal zurück, ansonsten ähnelt das Spektrum sehr den direkt bei 140 K erhaltenen.

Die schwache Emission von 12 eV bis 15 eV in Spektrum e) aus Abb. 62 könnte auf die Anwesenheit von CO_2 oder CO auf der Oberfläche zurückzuführen sein. Vergleicht man die Intensität dieses Signals mit der direkten CO-Adsorption (Abb. 40), so fehlt der intensive 6 eV-Verlust. Sollte es sich um CO_2 handeln, so müßte im UP-Spektrum bei 140 K die 12 eV-Bande zu sehen sein, wie ein Vergleich mit Abb. 44 zeigt. Beide Möglichkeiten sind demnach auszuschließen. Die geringe Intensität der beobachteten EEL-Signale der "140 K-Spezies" geben jedoch keinen Aufschluß über ihre chemische Natur. Ein Grund dafür, daß nur schwache Effekte zu sehen sind, könnte darin liegen, daß die bei 140 K erreichbare Sättigungsbelegung zu klein für die geringe Meßempfindlichkeit bei dieser Spektroskopieart ist.

In der Literatur findet sich nur eine Arbeit, in der die elektronischen Anregungen von adsorbiertem CO_2 untersucht wurden /70/. Die Autoren stellen differenzierte EEL-Spektren (dN(E)/dE) von CO_2 auf Rh(111) und auf Rh-Folie bei Temperaturen größer 100 K vor. Sie interpretieren das Auftreten eines Minimums in ihren differenzierten Spektren als Fingerprint für das Vorhandensein von undissoziiertem CO_2 an der

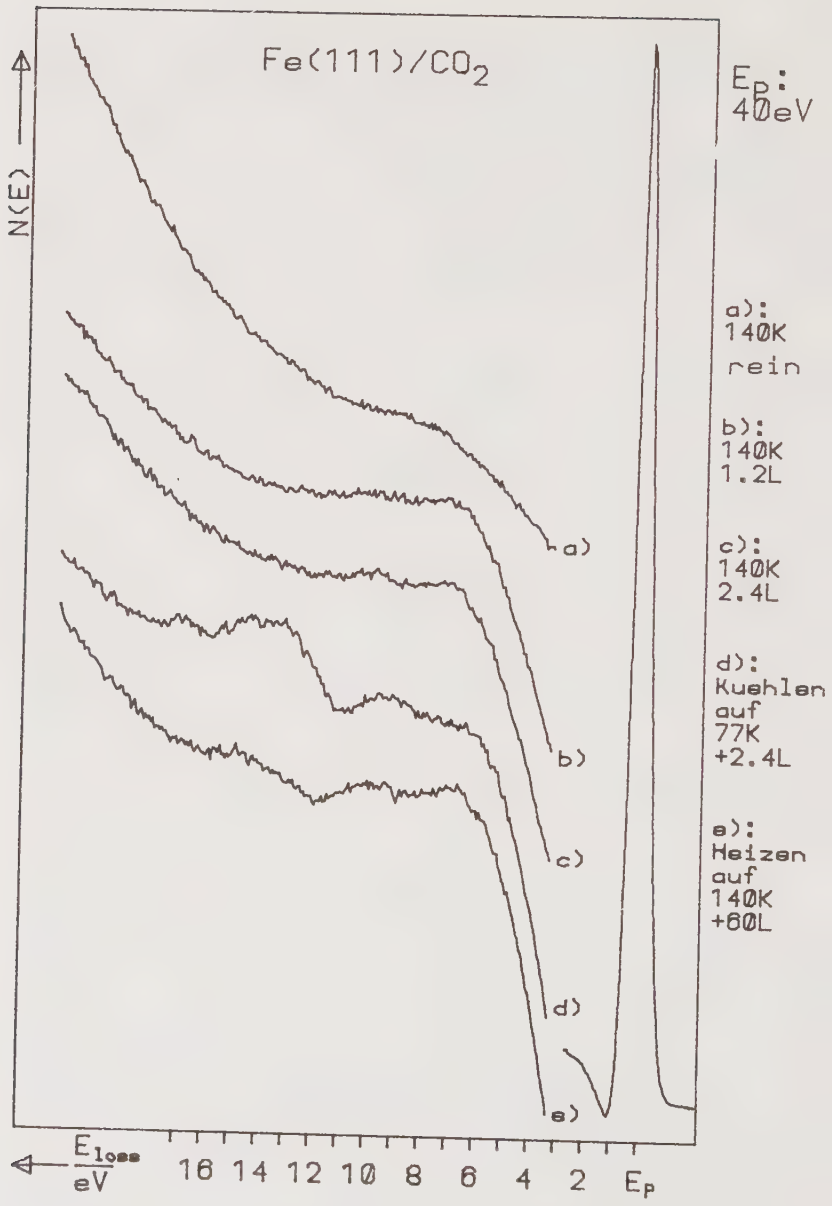


Abb. 62 EEL-Spektren am System Fe(111)/CO_2 bei verschiedenen Temperaturen und Belegungen

Oberfläche. Nachträgliches Differenzieren eines Kondensat-Spektrums bei 40 eV Primärenergie (Abb. 60) liefert ein deutliches Minimum bei 14 eV Verlustenergie, was durch den starken Anstieg der Intensität zum 13,5 eV-Signal begründet ist. Das Minimum ergibt sich aus der "negativen Energieachse". Insofern besteht also Übereinstimmung, die Zuordnung des differenzierten "Signales" in /70/ zum $4\sigma_g$ - $2\pi_u$-Übergang ist jedoch in Frage zu stellen.

5.2.3 Beugung langsamer Elektronen

Auch Kohlendioxid bildet bei der Adsorption ähnlich wie Kohlenmonoxid keine geordneten Überstrukturen aus. Bei 77K, 140 K und 300 K ist nur eine Erhöhung der Hintergrundintensität zu beobachten. Im Falle der Kondensation bei 77 K lassen sich die Oberflächenreflexe vollständig zum Verschwinden bringen, was eine Anlagerung von CO_2 in dickerer Schicht bedeutet. Durch anschließende Temperaturerhöhung auf ca. 100 K kann man das Kondensat wieder entfernen, die Ausgangssituation mit den deutlichen Fe(111)-Reflexen und der erhöhten Hintergrundintensität wird wiederhergestellt.

Die Ergebnisse werden durch Messungen mit der besser auflösenden LEED-Optik an der Berliner Apparatur bestätigt.

6 Untersuchungen am System Fe(111)/CO_2 bei BESSY

Der Einsatz der winkelauflösenden PE-Spektroskopie bei BESSY am System Fe(111)/CO_2 ist zweifach begründet. Erstens ist es grundsätzlich interessant, an einem bestimmten Adsorptionssystem gewonnene Meßergebnisse nicht nur unter gleichen Bedingungen an der gleichen Apparatur zu reproduzieren, sondern die für die Grundlagenforschung als Voraussetzung geltende starke Kausalität (ähnliche Ursachen haben ähnliche Wirkung!) durch Einsatz völlig anderer experimenteller Aufbauten auf die Probe zu stellen. Zweitens besteht die Hoffnung, beim Einsatz verfeinerter Meßmethoden auch verfeinerte Aussagen über das untersuchte Adsorptionssystem machen zu können.

Wie schon in Kapitel 2.2 beschrieben, wurden die Messungen in zwei verschiedene Meßserien mit unterschiedlicher Probenheizung getrennt. Mit der Einrichtung zur Strahlungsheizung wurde nur bei 85 K oder bei Raumtemperatur gearbeitet (Heizung aus). Da bei den langen Meßzeiten bei Raumtemperatur Veränderungen der frisch präparierten Oberflächenspezies zu beobachten waren (Zersetzung von CO), wurden die bei Raumtemperatur hergestellten Adsorbate anschließend sofort auf 250 K eingekühlt. Vergleichsmessungen zeigten, daß auch bei direkter Adsorption bei 250 K keine gravierenden Unterschiede zu den Spektren bei Raumtemperatur bestanden.

An der BESSY-Apparatur ist es möglich, während der Gasdosierung die Ionengetterpumpe abzuschalten (Abpumpen nur mit der Turbomolekularpumpe). Diese Tatsache und obige Überlegungen schließen eine Verfälschung der Meßergebnisse aufgrund von CO-Verunreinigungen völlig aus.

6.1 Winkelauflösende Photoelektronenspektroskopie, Meßergebnisse und Diskussion

Der dankenswerterweise von M. Grunze zur Verfügung gestellte Fe(111)-Kristall wurde auf die übliche Weise gereinigt. Zum direkten Vergleich der Meßergebnisse aus der Erlanger Insti-

tuts-Apparatur mit den Berliner Daten dienen die Abbildungen 63 und 64. Wegen der elektrischen Beschaltung des Analysators besteht die Möglichkeit, aus der Einsatzspannung der Sekundärelektronen direkt das absolute Austrittspotential der Probe abzulesen. Wie Abb. 63 zeigt, beträgt die Austrittsarbeit der reinen , getemperten Fe(111)-Oberfläche 4,3 eV. Wird bei 140 K Adsorptionstemperatur eine Sättigungsbelegung erzeugt, steigt die Austrittsarbeit auf 5,6 eV. Die Differenz von 1300 meV stimmt ausgezeichnet mit der in Erlangen bestimmten Austrittspotentialerhöhung von 1250 mV überein.

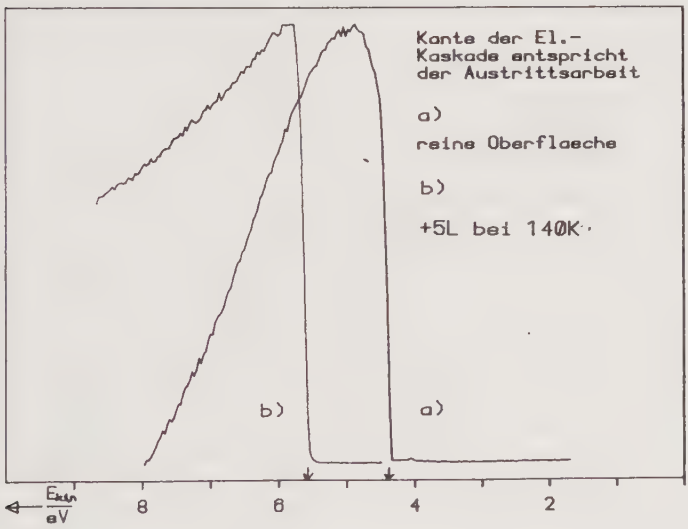


Abb. 63 Bestimmung der Austrittsarbeit einer Fe(111)-Fläche vor und nach Adsorption von CO_2 bei 140 K

Auch die Photoelektronenspektren lassen sich miteinander vergleichen. In Abb. 64 sind zwei Spektren dargestellt, in denen die Signale des molekularen CO_2 dominieren sollten. Die Bestimmung der Fermikante bereitet im Fall a) keine Schwierigkeiten, da die Auflösung des Analysators im Ver-

gleich zu b) wesentlich höher ist. Aufgrund der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen automatischen Bestimmung der Fermikante der Erlanger Spektren müssen von den so ermittelten Bindungsenergien ca. 700 meV abgezogen werden, um mit den "wahren" Werten vergleichbar zu sein. Dies ist anhand der Bindungsenergien des $1\pi_g$-Orbitals (vgl. 6.1.2) zu sehen (8 eV in Erlangen, 7,3 eV in Berlin). Direkte Vergleiche mit einzelnen BESSY-Spektren werden natürlich durch die unterschiedlichen Photonenenergien (Ionisierungsquerschnitte!), die unterschiedliche Auflösung und die Winkelintegration an der Erlanger Instituts-Apparatur erschwert.

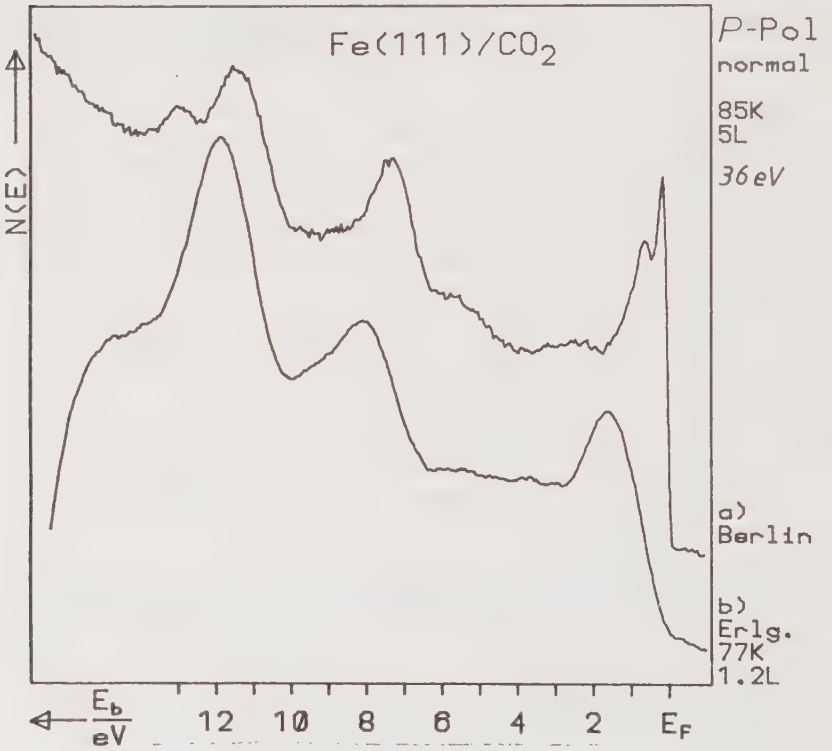


Abb. 64 Vergleich zweier PE-Spektren aus Berlin bzw. Erlangen

Bei den im folgenden dargestellten Spektren sind die wichtigen Meßparameter wie Lichtpolarisation, Analysatorstellung, Temperatur, Gasangebot u.s.w. rechts neben den Spektren angegeben. Alle Intensitäten sind, soweit nicht anders beschrieben, auf die Lichtintensität normiert. "Normal" bedeutet Normalemission, das heißt die Analysatorstellung ist senkrecht über der Oberfläche ($\theta_h = \theta_v = 0°$). Die Angabe "horizontal" bezieht sich auf den Polarwinkel θ_h ($\theta_v = 0°$), die Angabe "vertikal" auf den Polarwinkel θ_v ($\theta_h = 0°$) gemäß Abb. 4 in Kapitel 2.2.

6.1.1 Die reine Fe(111)-Oberfläche

In den Abbildungen 65 bis 68 sind die PE-Spektren einer reinen Fe(111)-Oberfläche dargestellt. Abb. 65 und Abb. 66 zeigen Winkelserien bei P-Polarisation bzw. S-Polarisation. Um die Darstellung in einer Zeichnung zu ermöglichen, wurden die Intensitäten der Normalemissions-Spektren jeweils mit dem Faktor 0,5 multipliziert. Spektren bei unterschiedlichen Photonenenergien in Normalemission finden sich in Abb. 67 (P-Polarisation) und in Abb. 68 (S-Polarisation). Der Vergleich der Adsorbatspektren mit den Spektren der reinen Oberfläche zeigt, daß bei der hauptsächlich angewendeten Photonenenergie von 36 eV keine Überlagerungen mit Substrateffekten zu erwarten sind. Auf eine eingehende Diskussion der Spektren des reinen Eisens soll verzichtet werden, zwei verschiedene Strukturen seien jedoch kurz angesprochen:

Die in den Winkelserien auftretenden starken Veränderungen der Signale bis 4 eV Bindungsenergie sind durch die Bandstruktur des Eisens bedingt. Die in den Energieserien durch Pfeile markierten Signale sowie die breiten Banden bei 5 eV bis 10 eV Bindungsenergie können durch Mehrelektronen-Prozesse erklärt werden. Die durch Pfeile markierten Signale treten immer bei einer Endzustandsenergie von 48 eV bis 49 eV auf. Dies entspricht genau der kinetischen Energie der Elektronen aus dem Eisen-$M_{2,3}VV$ -Auger-Übergang /54/. Da der Anregungsquerschnitt von Auger-Übergängen nach Überschreiten

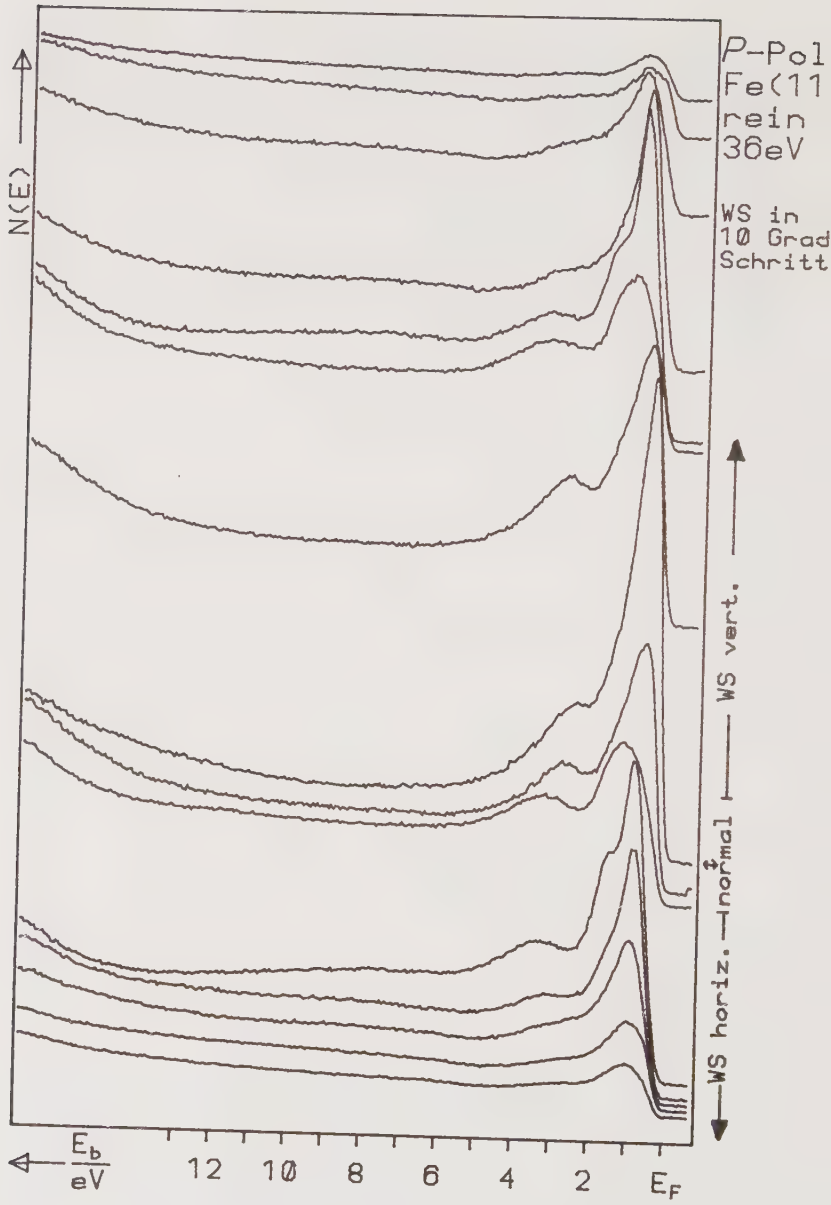


Abb. 65 PE-Spektren der reinen Fe(111)-Oberfläche

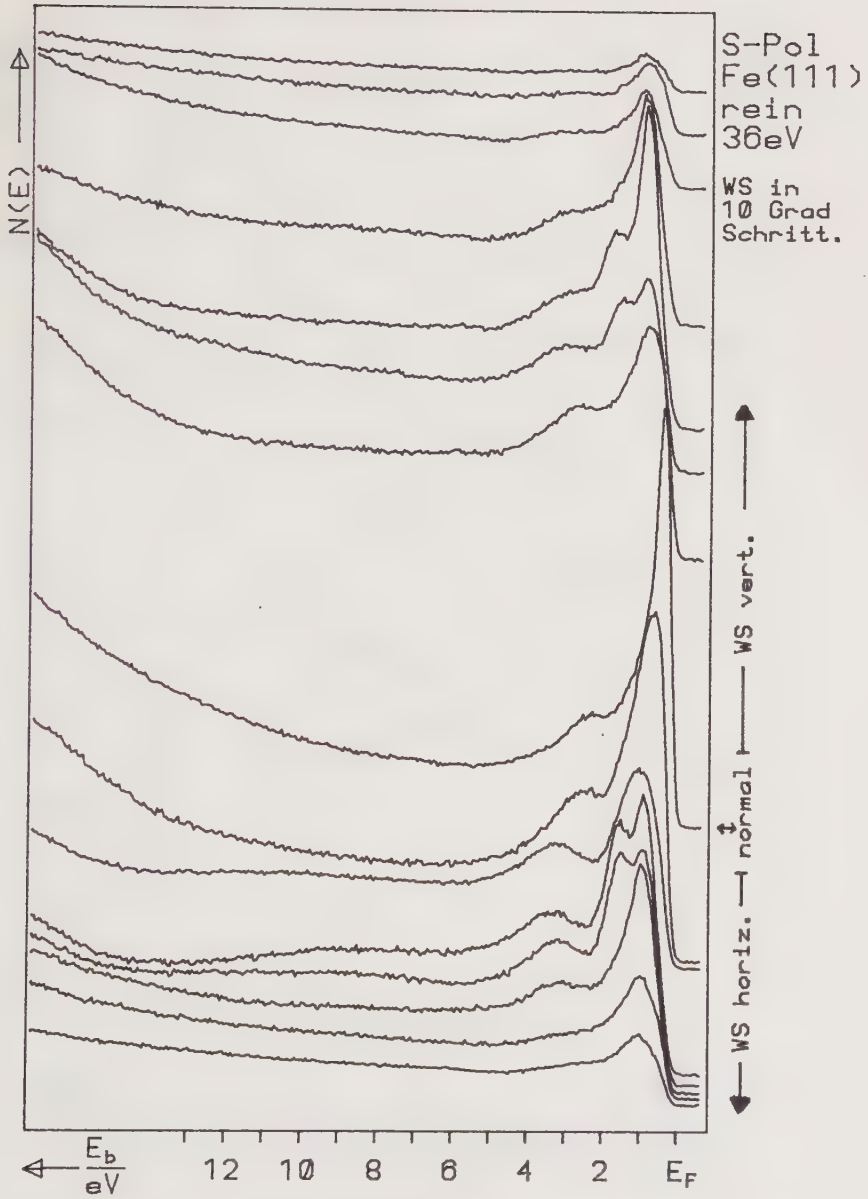


Abb. 66 PE-Spektren der reinen Fe(111)-Oberfläche

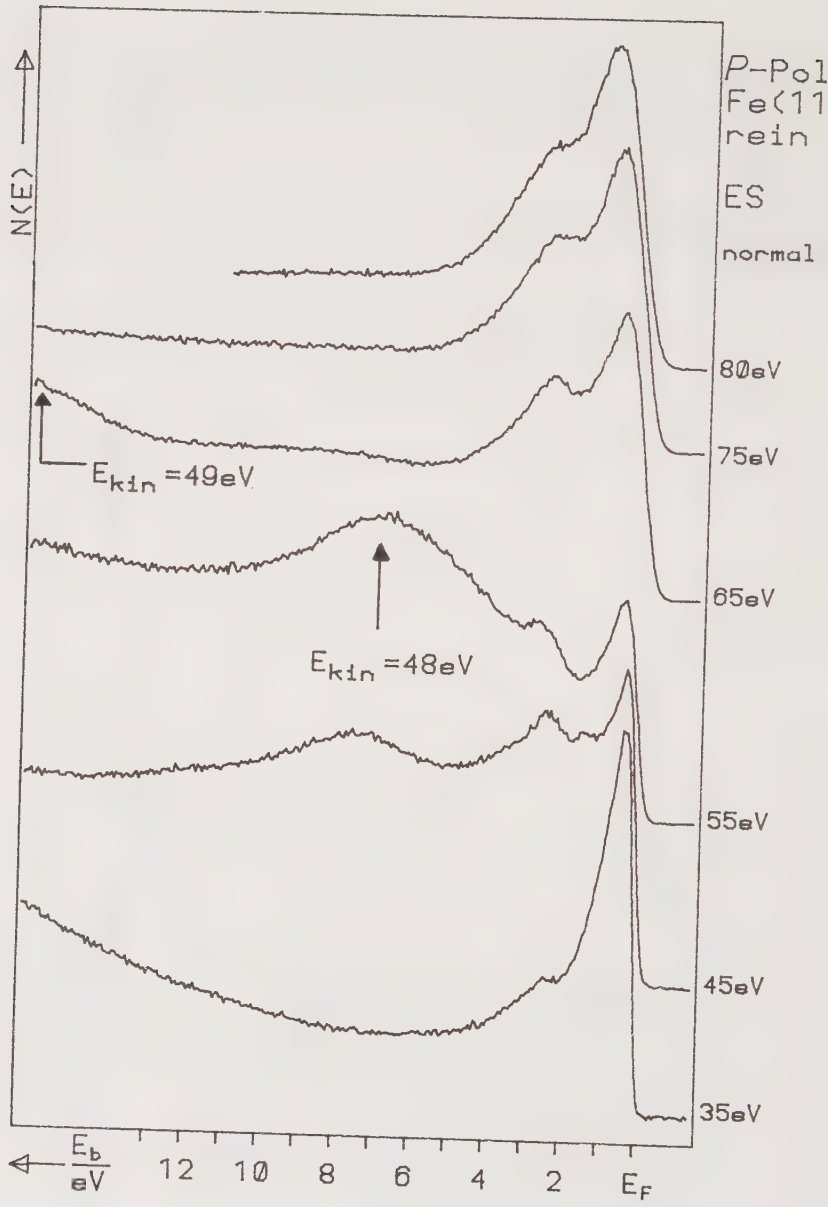


Abb. 67 PE-Spektren der reinen Fe(111)-Oberfläche

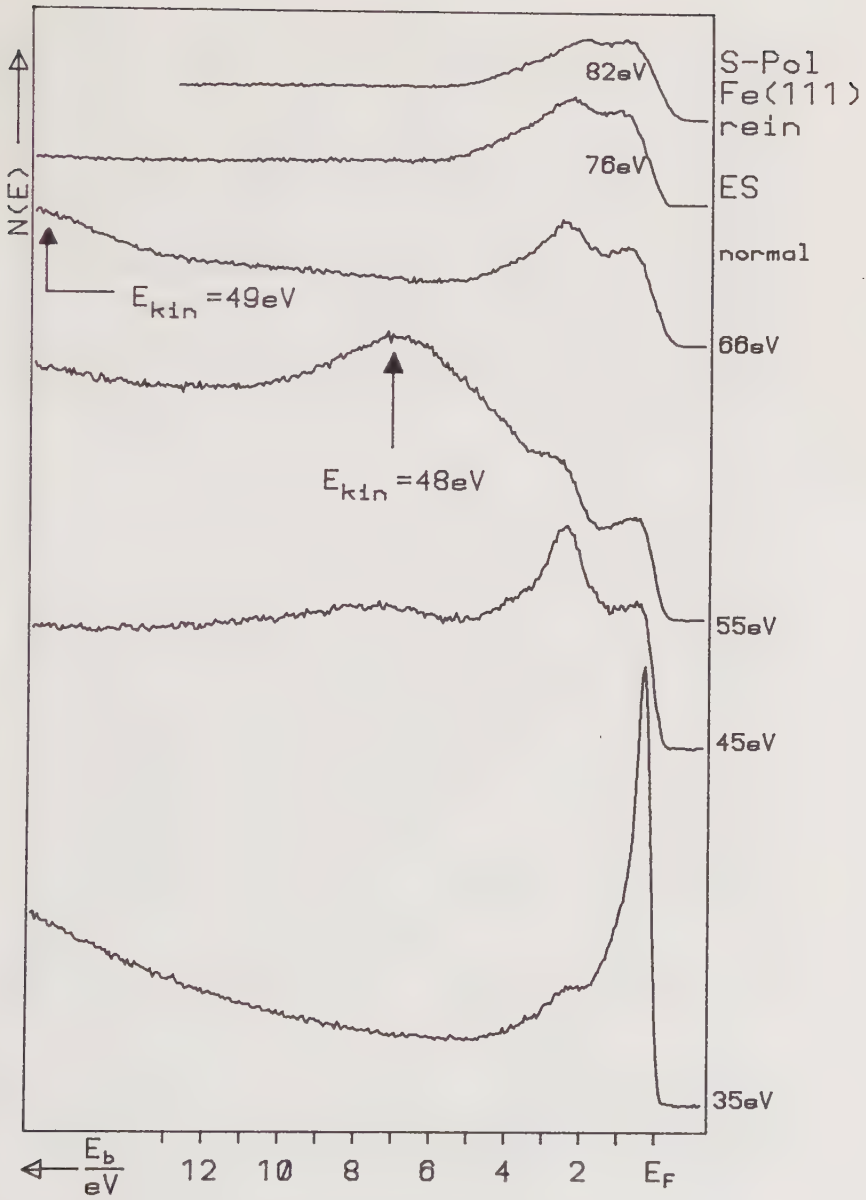


Abb. 68 PE-Spektren der reinen Fe(111)-Oberfläche

des Schwellwertes (in dem Fall das Ionisierungspotential des $M_{2,3}$ -Niveaus) stark ansteigt /71/, ist die Anregung dieses Zwei-Elektronen-Prozesses in den PE-Spektren bei Photonenenergien von 55 eV bis 65 eV zu sehen. Bei höheren Photonenenergien liegt der Auger-Übergang außerhalb des Meßfensters. Die bei 45 eV Photonenenergie beobachtbaren breiten Signale um 7eV bis 8 eV könnten durch einen Mehr-Elektronen-Prozeß ähnlich einem "shake-up" , in dem parallel zur Photoionisation eine elektronische Anregung stattfindet, bedingt sein. Ein analoges Signal findet sich beim Nickel bei 6 eV Bindungsenergie /72/. Zur eingehenderen Diskussion solcher Effekte, sowie zur Bandstruktur des Eisens sei auf die Literatur /72, 73/ verwiesen.

6.1.2 CO_2-Adsorption bei 85 K

Die Abbildung 69 zeigt eine Winkelserie von PE-Spektren einer Fe(111)-Oberfläche, die bei einer Temperatur von 85 K einem CO_2-Angebot von 5 L ausgesetzt wurde. Die Lichtpolarisation ist senkrecht zur Oberfläche. In Normalemission wird das Spektrum durch zwei starke Signale bei 11,2 eV und 7,3 eV Bindungsenergie beherrscht, weiterhin sind Signale bei 12,8 eV, um 3 eV und zwei Schultern bei 5,5 eV und 8,7 eV zu sehen. Die Position der Signale bei 12,8 eV und 7,3 eV ändert sich bei Vergrößerung der Polarwinkel nicht, das Maximum des Signals bei 11,2 eV (normal) verschiebt sich jedoch zu höheren Bindungsenergien (11,6 eV bei θ_v = 70°). Das Signal bei 5,5 eV durchläuft ein Intensitätsmaximum bei θ_h = 40° bzw. bei θ_v = 30°, während das Signal bei 3 eV "off-normal" verschwindet. In Abb. 70 ist eine entsprechende Winkelserie mit S-Polarisation des Lichtes dargestellt. Hier treten in Normalemission die schon bekannten Signale bei 7,3 eV und 12,8 eV nebst einem Signal bei 11,4 eV hervor. Das Signal bei 3 eV und die Schultern bei 5,5 eV und 8,7 eV sind kaum ausgeprägt. Bei Änderung der Polarwinkel sind die Effekte bezüglich der energetischen Lage der Signale ähnlich wie in Abb. 69. Bei der horizontalen Winkelserie fällt besonders di Steigerung aller Intensitäten im Vergleich zur vertikalen

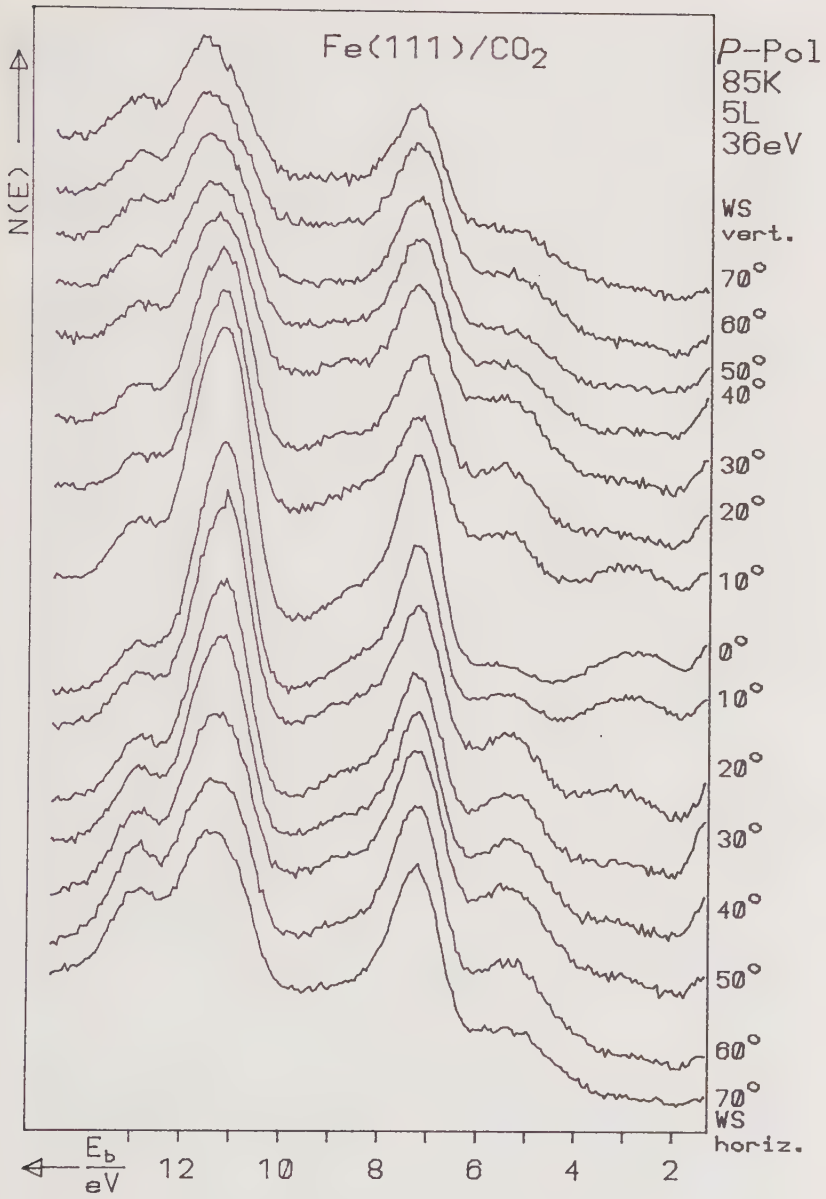


Abb. 69 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 85 K

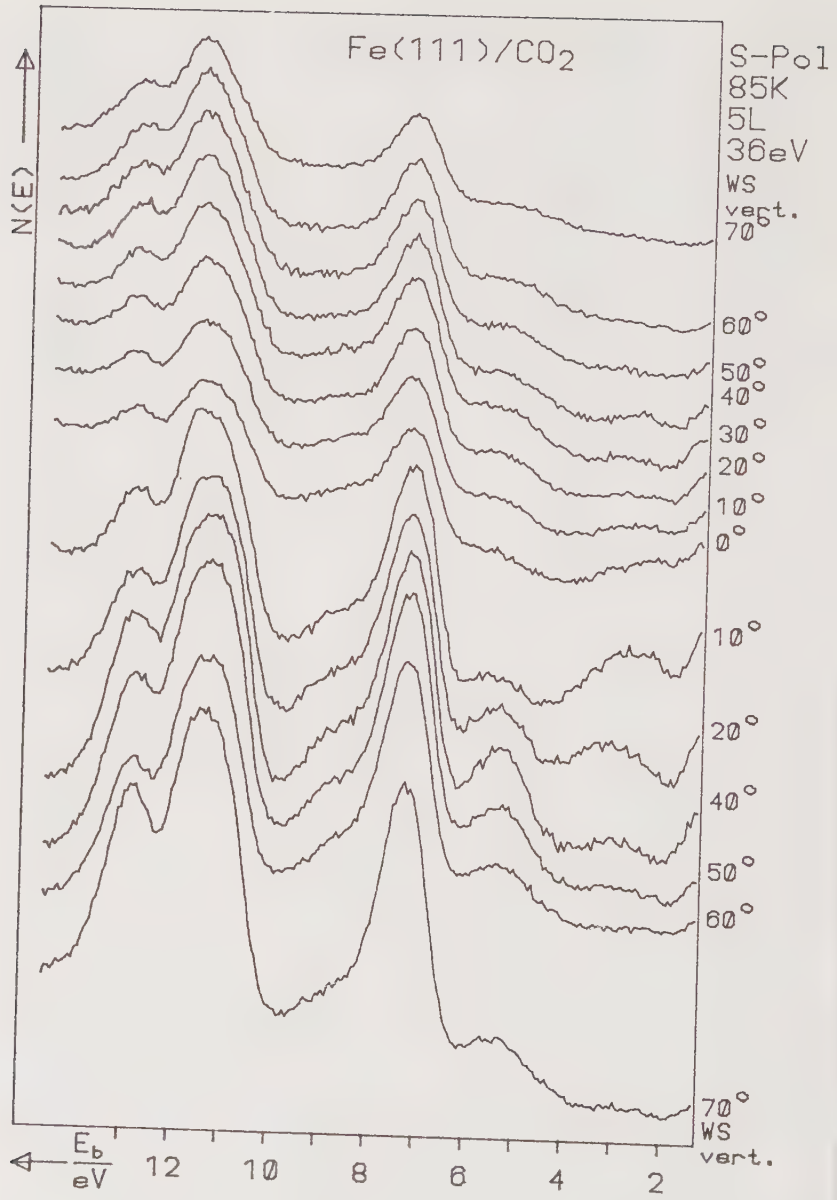


Abb. 70 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 85 K

auf. Im weiteren sollen zunächst die Signale bei 12,8 eV, 7,3 eV und um 11,4 eV diskutiert werden, die übrigen Strukturen werden in Abschnitt 6.1.4 näher untersucht.

Da bei Temperaturerhöhung obige Signale verschwinden, sind sie dem molekular vorliegenden CO_2 zuzuordnen. Das Fehlen einer E(k) -Dispersion der Signale bei 12,8 eV und 7,3 eV zeigt, daß offensichtlich keine langreichweitige Ordnung im adsorbierten CO_2 vorliegt (was in Übereinstimmung mit den LEED-Beobachtungen steht), oder daß die Oberflächenkonzentration zu gering ist, um eine merkliche laterale Wechselwirkung zu ermöglichen. In jedem Fall ist aber dann die winkelabhängige Verschiebung des intensiven Signals von 11,2 eV auf 11,6 eV auf die Überlagerung von mehreren Emissionen unterschiedlich winkelabhängiger Ionisationsquerschnitte zurückzuführen. Die Differenzen der Bindungsenergien bezüglich des Signals bei niedrigster Bindungsenergie (7,3 eV) betragen 3,9 eV, 4,3 eV und 5,5 eV. In der Gasphase sind die entsprechenden Bindungsenergiedifferenzen 3,8 eV, 4,3 eV und 5,6 eV (vgl. Abb. 6) und im Festkörper /74/ 3,7 eV, 4,6 eV und 5,8 eV. Zweifellos entspricht also das Signal bei 12,8 eV Bindungsenergie einer $4\sigma_g$-Ionisation, das Signal bei 11,6 eV einer $3\sigma_u$-Ionisation, das Signal bei 11,2 eV einer $1\pi_u$-Ionisation und das Signal bei 7,3 eV einer $1\pi_g$-Ionisation. Somit sind auf der Fe(111)-Oberfläche bei 85 K nach CO_2-Belegung alle vier Ionenzustände des CO_2 im Valenzbereich zu sehen. Die geringen Abweichungen der Differenzen der Bindungsenergien von denjenigen aus der Gasphase bzw. der festen Phase deuten auf eine schwache Wechselwirkung mit der Metalloberfläche hin, da die elektronische Struktur des CO_2 offensichtlich auch nach der Adsorption nicht wesentlich verändert ist. Die obige Zuordnung der Signale steht in bester Übereinstimmung mit Ergebnissen bei der CO_2-Adsorption auf Ni(110) /75/. Sie bestätigt weiterhin die Zuordnung der an der Erlanger Instituts-Apparatur beobachteten Signale.

Die Winkelserien in Abb. 69 und Abb. 70 geben Aufschlüsse über die Adsorptionsgeometrie des CO_2-Moleküls. Deshalb soll im folgenden kurz auf die Winkelabhängigkeit der Intensitä-

ten bei der Photoemission eingegangen werden.

Die Intensitäten bei der Photoemission in Abhängigkeit vom Anfangszustand ψ_a, vom Endzustand ψ_e, vom Impuls der Photoelektronen $\underline{q}$ und dem Vektorpotential des Lichtes $\underline{A}$ sind proportional zum Betragsquadrat des Matrixelements $M_{e,a}$:

$$M_{e,a} = \langle \psi_e | \underline{p} \cdot \underline{A} | \psi_a \rangle$$

mit $\underline{p}$ als Impulsoperator /76/. Mit der Separierung des Orbitals, aus dem die Photoionisation erfolgt, von den übrigen Elektronenzuständen und mit der Beschreibung des Photoelektrons als ebene Welle gilt:

$$M_{e,a} \sim \cos(\underline{A},\underline{q}) \cdot F_{\psi_a} \qquad (\underline{q}: \text{Impuls des Photoelektrons})$$

mit F_{ψ_a} als der Fourier-Transformierten der Wellenfunktion des Ausgangszustandes, das heißt hier des Orbitals, aus dem die Ionisierung erfolgt /76/. Die Winkelabhängigkeit der Fourier-Komponenten von Atomorbitalen oder durch Linearkombination aus Atomorbitalen zusammengesetzten Molekülorbitalen im reziproken Raum ist dieselbe, wie die der Wellenfunktion im Ortsraum. Deswegen wird die Intensität bei der Photoemission in obiger Näherung durch zwei unabhängige Faktoren bestimmt. Erstens bewirkt die Richtung des Impulses der Photoelektronen (Analysatorstellung) bezüglich der Lichtpolarisation eine $\cos^2$-Abhängigkeit, und zweitens geht die Orientierung des zu ionisierenden Orbitals ein. Es ergeben sich einfache Auswahlregeln, die anhand der CO-Adsorption erläutert werden sollen. Bei P-Polarisation und Normalemission (vgl. Abb. 4, $\underline{q} \parallel \underline{A}$, $\underline{A} \parallel N$) sollten die σ-Emissionen mit relativ hoher Intensität auftreten, falls die Molekülachse senkrecht auf der Oberfläche steht, da die Orientierung der σ-Orbitale der Molekülachse entspricht. Andererseits sollte bei S-Polarisation und großen Polarwinkeln θ_h eine Erhöhung der π-Emissionen zu sehen sein, da das π-Gerüst senkrecht zur Molekülachse orientiert ist. Bei einer liegenden CO-Adsorptionsgeometrie sind entsprechend die umgekehrten Effekte zu beobachten.

Diese Überlegungen lassen sich auch auf die CO_2-Adsorption übertragen. Es sollen vier unterschiedliche Orientierungen von CO_2 auf der Fe(111)-Oberfläche betrachtet und die Auswirkungen auf die beobachtbaren Intensitäten diskutiert werden. Die Angaben + bzw. - in Tabelle 5 bedeuten unter Normalemission einen großen bzw. geringen Intensitätsanteil, die Angaben + , (+) und - unter den Rubriken b) und c) bedeuten die Tendenzen der relativen Intensitätsänderungen beim Schwenken des Analysators in die entsprechende Richtung. Die Angabe a) bezieht sich auf die Normalemission (θ_v, θ_h= 0°), die Angabe b) bedeutet den Übergang zu größeren Polarwinkeln θ_v(θ_h = 0°) und die Angabe c) bedeutet den Übergang zu größeren Polarwinkeln θ_h(θ_v = 0°). Bei S-Polarisation ist $\underline{A}$ parallel zu H gemäß Abb. 4.

Eine vorzugsweise senkrechte Orientierung des CO_2 zur Oberfläche ist auszuschließen, da bei P-Polarisation in Normalemission nicht die σ-, sondern die π-Emissionen einen hohen Intensitätsanteil besitzen. Die bei der S-Polarisation zu erwartenden kleinen Intensitäten aller Signale im Fall der vertikalen Winkelserie bestätigen sich im Experiment ("verbotene Zone", da $\underline{A} \perp \underline{q}$). Die beste Übereinstimmung mit den aus Tabelle 5 zu erwartenden Intensitätsvariationen bildet die Annahme vom Vorliegen hauptsächlich parallel zur Oberfläche orientierter CO_2-Moleküle, die jedoch in der Ebene keine Vorzugsrichtung haben (Fall 4).

Experimentell bedingt ist keine absolute Trennung von S-Polarisation und P-Polarisation zu erreichen, da der dazu nötige senkrechte bzw. streifende Lichteinfall nur mit jeweils 15° Abweichung eingestellt werden kann. Auch die obige halbquantitative Abschätzung der Intensitätsverhältnisse birgt Fehlerquellen, so daß die Ergebnisse bezüglich der Adsorptionsgeometrie eher als Hinweise denn als Beweise verstanden werden sollten.

Polarisation	Analysatorstellung	relative Intensitäten der Ionenzustände				
			$4\sigma_g$	$3\sigma_u$	$1\pi_u$	$1\pi_g$
1) CO_2 senkrecht zur Oberfläche						
S	a)		-	-	-	-
	b)		-	-	-	-
	c)		-	-	+	+
P	a)		+	+	-	-
	b)		-	-	(+)	(+)
	c)		-	-	(+)	(+)
2) CO_2 parallel zur Oberfläche in h-Richtung						
S	a)		-	-	-	-
	b)		-	-	-	-
	c)		+	+	-	-
P	a)		-	-	+	+
	b)		-	-	(+)	(+)
	c)		(+)	(+)	-	-
3) CO_2 parallel zur Oberfläche in v-Richtung						
S	a)		-	-	-	-
	b)		-	-	-	-
	c)		-	-	+	+
P	a)		-	-	+	+
	b)		(+)	(+)	-	-
	c)		-	-	(+)	(+)
4) CO_2 parallel zur Oberfläche in versch. Richtungen						
S	a)		-	-	-	-
	b)		-	-	-	-
	c)		+	+	+	+
P	a)		-	-	+	+
	b)		(+)	(+)	(+)	(+)
	c)		(+)	(+)	(+)	(+)

Tabelle 5 Winkelabhängigkeit der CO_2-Emissionen bei verschiedenen Adsorptionsgeometrien

6.1.3 Reaktion des CO_2 auf der Oberfläche

In Abb. 71 ist eine Temperaturserie entsprechend den in Kapitel 5.2.1 vorgestellten gezeigt. Eine saubere Oberfläche wurde bei 100 K 5 L CO_2 ausgesetzt, danach wurde die Temperatur diskontinuierlich bis auf 340 K erhöht. Bei 100 K beherrschen fünf Signale bei 13,3 eV, 11,9 eV, 8,8 eV, 7,8 eV und 3,2 eV das Spektrum. Zusätzlich sind Schultern bei 11 eV bzw. 5,6 eV zu diskutieren. Im Laufe des Aufheizens auf 140 K verschwinden die Signale bei 13,8 eV, 11,9 eV und 7,8 eV völlig und sind demnach dem schwach adsorbierten CO_2 zuzuordnen. Die um 0,5 eV zu höheren Bindungsenergiewerten verschobenen Emissionsmaxima (im Vergleich zur 85 K-Adsorptionsphase) werden durch eine geringere Oberflächenkonzentration und damit eine geringere extramolekulare Relaxation bedingt. Die Größenordnung dieser belegungsabhängigen "peak-shift" entspricht der am System Ni(110)/CO_2 beobachteten /75/ und auch den an der Erlanger Institutsapparatur gemessenen Werten. Bei 140 K und 180 K sind die Spektren recht ähnlich mitdrei deutlichen Signalen bei 11 eV, 8,8 eV und 3,2 eV, die Schulter bei 5,6 eV ist bei 180 K etwas stärker ausgeprägt. Weiteres Aufheizen auf 293 K ändert das Spektrum drastisch. Die 3,2 eV-Emission bricht völlig zusammen, ein deutliches Signal zeigt sich nun bei 5,6 eV, das 11 eV-Signal nimmt an Intensität zu,und das ursprünglich breite Signal bei 8,8 eV erscheint, nun schmäler, bei 8,3 eV. Eine nochmalige drastische Änderung bringt das Aufheizen auf 340 K. Jetzt ist nur noch ein intensives Signal bei 5,6 eV zu sehen. Dieses Signal ist ohne Zweifel auf die 2-p-Emission des atomaren Sauerstoffs (vgl. Kapitel 5.1.1) zurückzuführen. Die "140K-Spezies" unterscheidet sich deutlich von der "293 K-Spezies", so daß aus den bisher diskutierten Meßergebnissen der Hinweis auf mindestens vier unterschiedliche Adsorptionsspezies bei unterschiedlichen Temperaturen entnommen werden kann.

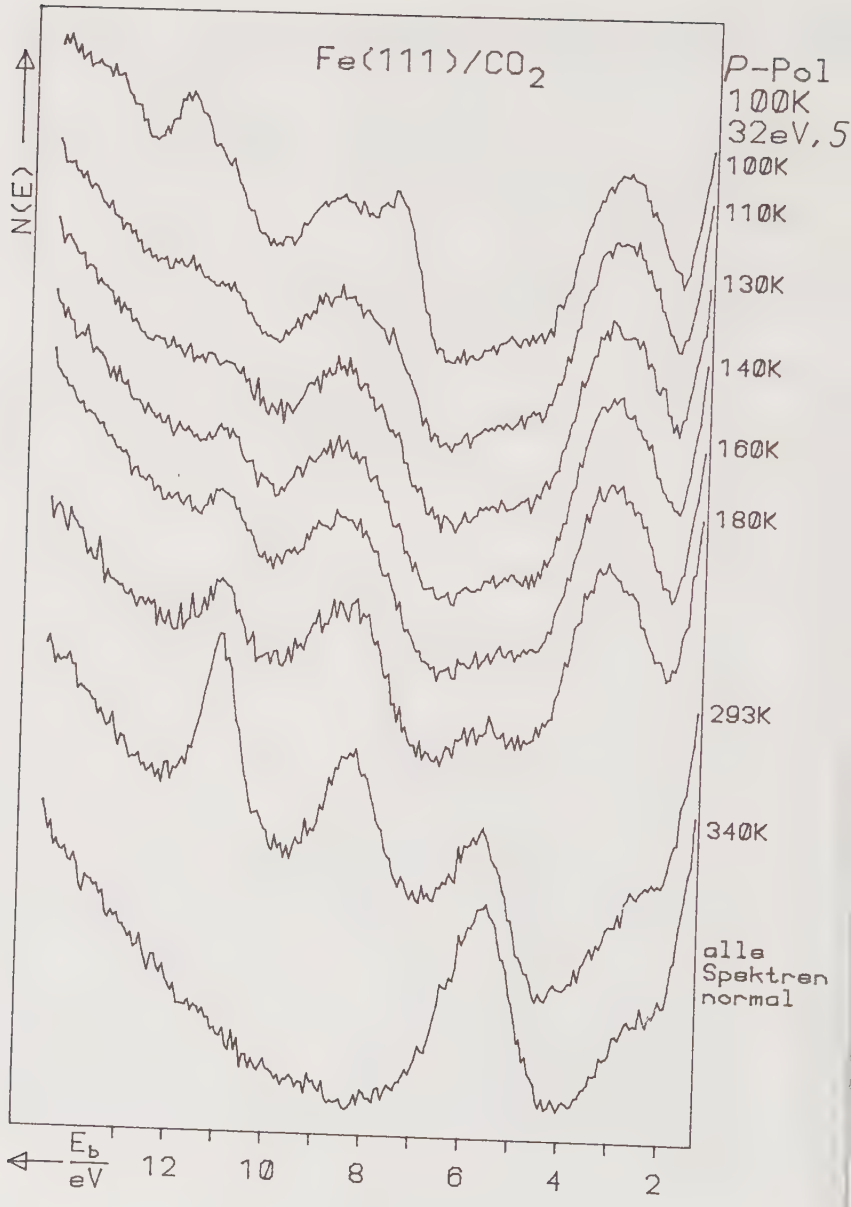


Abb. 71 PE-Spektren eines 100 K-Adsorbates bei Temperaturerhöhung

6.1.4 CO_2-Adsorption bei 140 K und 250 K

In Abb. 72 ist eine Winkelserie bei 140 K Adsorptionstemperatur dargestellt. Das bei Normalemission zu beobachtende Spektrum ist im Rahmen der experimentellen Fehlergrenzen das gleiche wie das 140 K-Spektrum aus Abb. 71. Die Peakmaxima liegen bei 11 eV, 8,7 eV und 3,1 eV. Beim Schwenken des Analysators in Vertikal- bzw. Horizontalrichtung fällt neben einer kleinen Verschiebung der Peaklagen bei höherer Bindungsenergie eine deutliche Intensitätsvariation der Strukturen bei 3,1 eV und 5,5 eV auf: Das 3,1 eV-Signal verschwindet "off-normal", während das 5,5 eV-Signal (mit einem Intensitätsmaximum bei ca. 20°) "off-normal" zunimmt. Auch die Intensitäten der Signale bei 11 eV und 8,7 eV scheinen durch ein Maximum zu gehen.

Eine entsprechende Winkelserie bei der CO_2-Adsorption bei 250 K (bzw. Raumtemperatur, vgl. Punkt 6) zeigt Abb. 73. In Normalemission treten drei Signale bei 11 eV, 8,2 eV und 5,7 eV auf. Das Maximum des 11 eV-Signals bleibt bei Polarwinkeländerung bei gleicher Bindungsenergie, die Intensität nimmt ab. Das 8,2 eV-Signal verschiebt sich "off-normal" zu kleineren Bindungsenergien und verbreitert sich, während beim 5,7 eV-Signal keine großen Änderungen feststellbar sind. Das in Abb. 72 auftretende Signal bei 3,1 eV fehlt völlig, die in Abb. 73 zu beobachtenden Strukturen in diesem Bereich entsprechen im wesentlichen denen der reinen Oberfläche (vgl. Abb. 65). Das Spektrum in Normalemission hat große Ähnlichkeit mit dem 293 K-Spektrum in Abb. 71.

Zur näheren Charakterisierung der "250 K-Spezies" wurde auch eine Horizontalwinkelserie unter S-Polarisation aufgenommen, die in Abb. 74 dargestellt ist. Die Beobachtungen im Bindungsenergiebereich bis 6 eV entsprechen denen aus Abb. 73. Auch die Veränderungen der energetischen Lagen der Peakmaxima sind mit Abb. 73 zu vergleichen, deutliche Unterschiede sind jedoch in den relativen Intensitäten zu sehen. So hat in Normalemission bei S-Polarisation das 8 eV-Signal eine höhere relative Intensität als das 11 eV-Signal (bei P-Po-

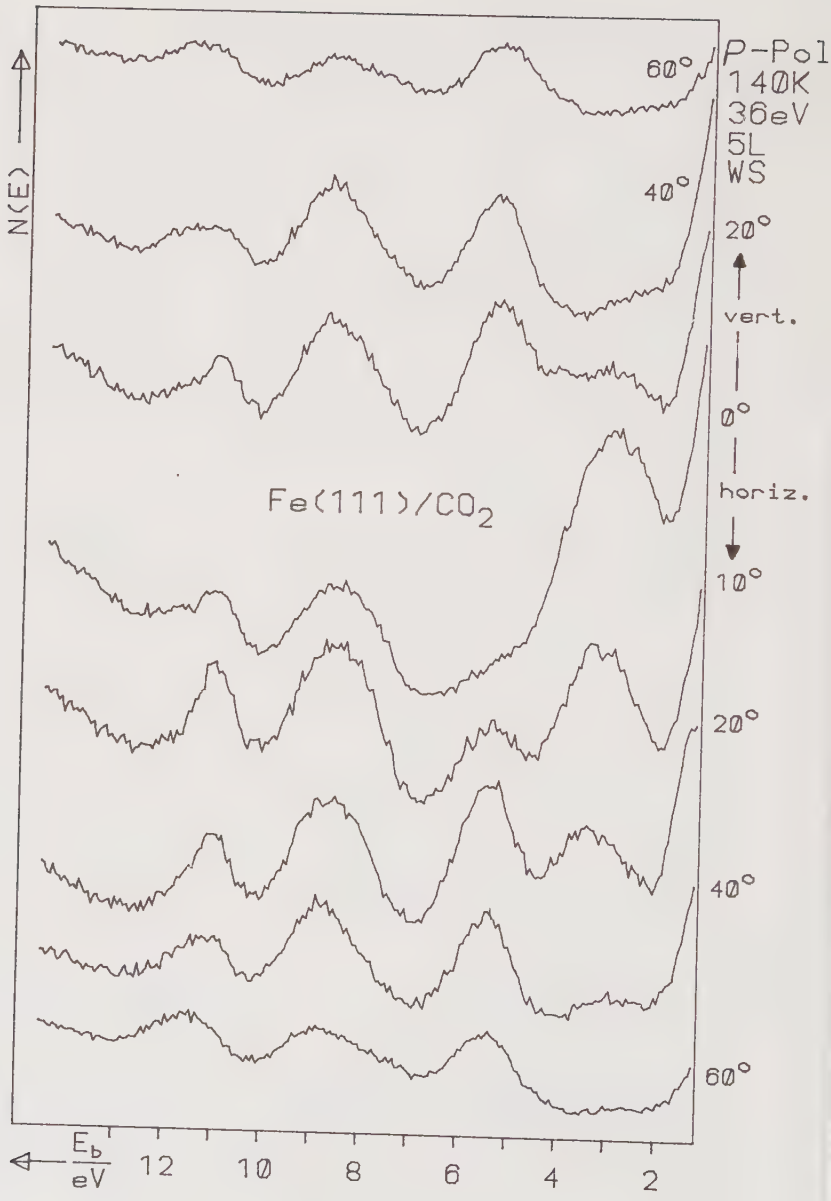


Abb. 72 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 140 K

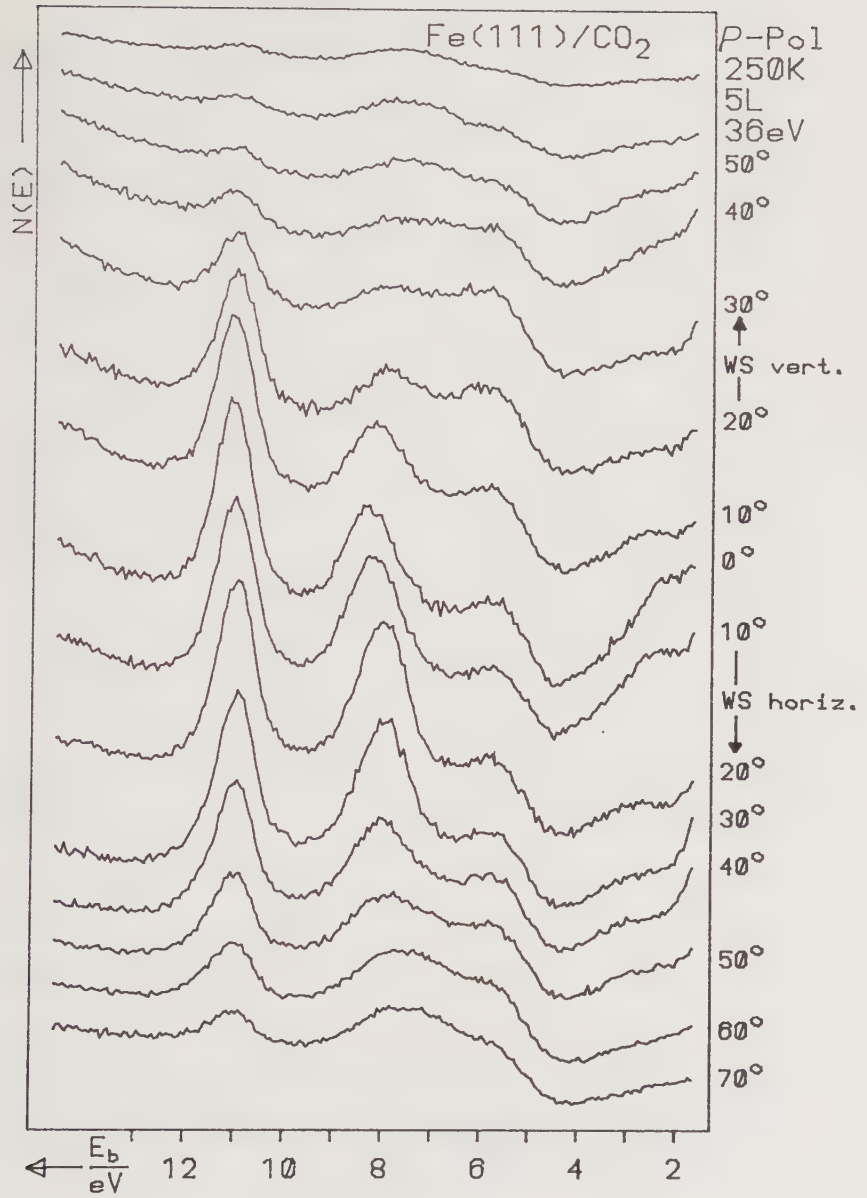


Abb. 73 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 250 K

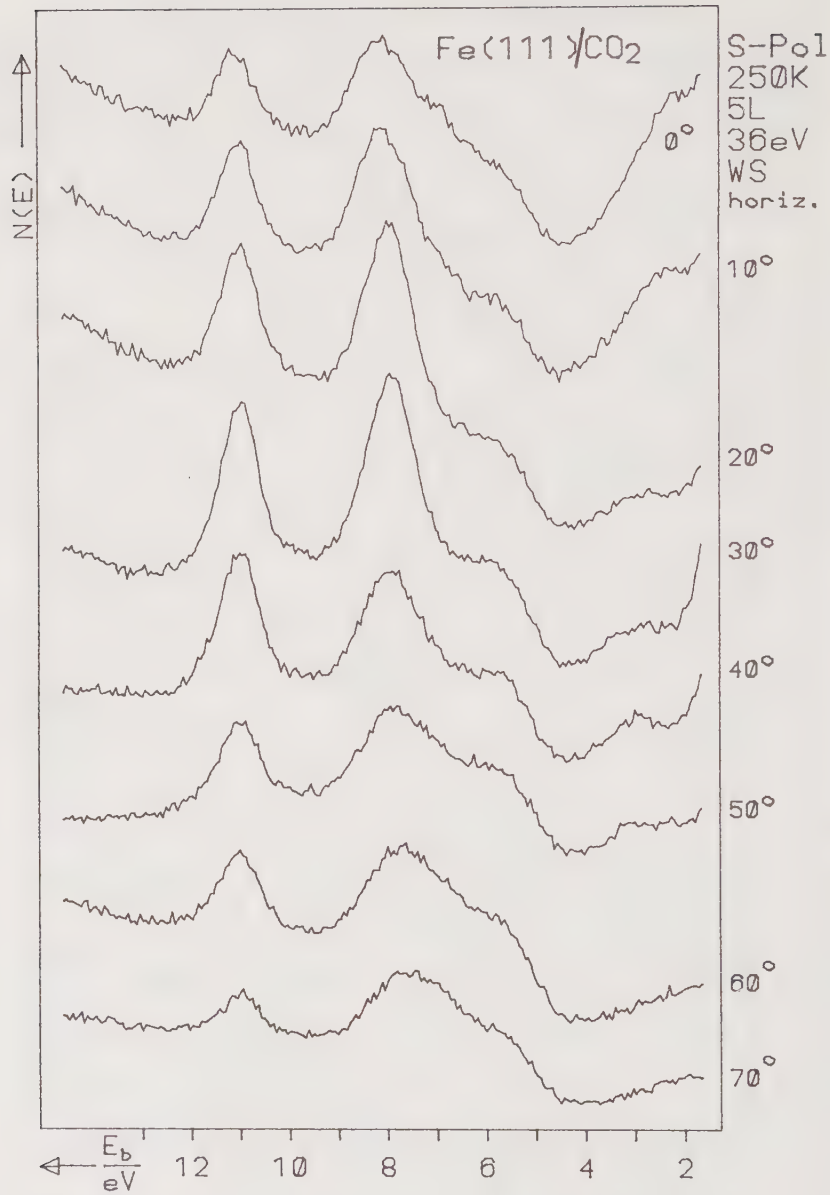


Abb. 74 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 250 K

larisation umgekehrt). Ein Vergleich mit der Adsorption von CO auf Fe(111) bei Raumtemperatur /77/ zeigt, daß die Spektren aus Abb. 73 und Abb. 74 auf das gemeinsame Vorliegen von CO und O zurückzuführen sind. Das 11 eV-Signal ist demnach einer Ionisierung des 4σ-Orbitals und das 8 eV-Signal einer Ionisierung des 5σ- bzw. 1π-Orbitals zuzuordnen. Die 5σ- bzw. die 1π-Komponenten unter dem 8 eV-Signal können durch die Winkelabhängigkeit der Spektren charakterisiert werden. Die Befunde aus Abb. 73 und Abb. 74 schließen eine liegende Adsorptionsgeometrie des Kohlenmonoxids aus. Andererseits deuten die experimentellen Ergebnisse in den Energieserien (siehe dort!) an, daß auch keine streng senkrechte Orientierung der CO-Moleküle auf der Oberfläche vorliegt. Seip et al. /62/ diskutieren die Möglichkeit, daß CO-Moleküle auf den sogenannten "deep-hollow"-Adsorptionsplätzen eine von der Oberflächensenkrechten abweichende Adsorptionsgeometrie einnehmen könnten. Die Annahme vom gleichzeitigen Vorliegen von sowohl senkrecht zur Oberfläche orientierten als auch "geneigten" CO-Molekülen würde in Übereinstimmung mit den in diesem Kapitel vorgestellten Meßergebnissen stehen. Demnach ist bei P-Polarisation und Normalemission ein hoher σ-Anteil des 8 eV-Signals zu erwarten, während ein hoher π-Anteil bei S-Polarisation und "off-normal"-Stellung vorherrschen sollte. Die 5σ-Komponente liegt deshalb bei 8,2 eV Bindungsenergie und die 1π-Komponente bei 7,8 eV Bindungsenergie.

Der Unterschied der Bindungsenergiedifferenzen zur reinen CO-Adsorption am Fe(111) (/77/; eine genaue Auswertung steht noch aus) könnte ein Hinweis auf eine elektronische Wechselwirkung der CO-Moleküle mit dem Sauerstoff in vorliegendem Fall sein.

Eine weitere Möglichkeit zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie von CO besteht in der Untersuchung der Abhängigkeit der Intensitäten der 4σ- bzw. 5σ-Emissionen von der Photo-

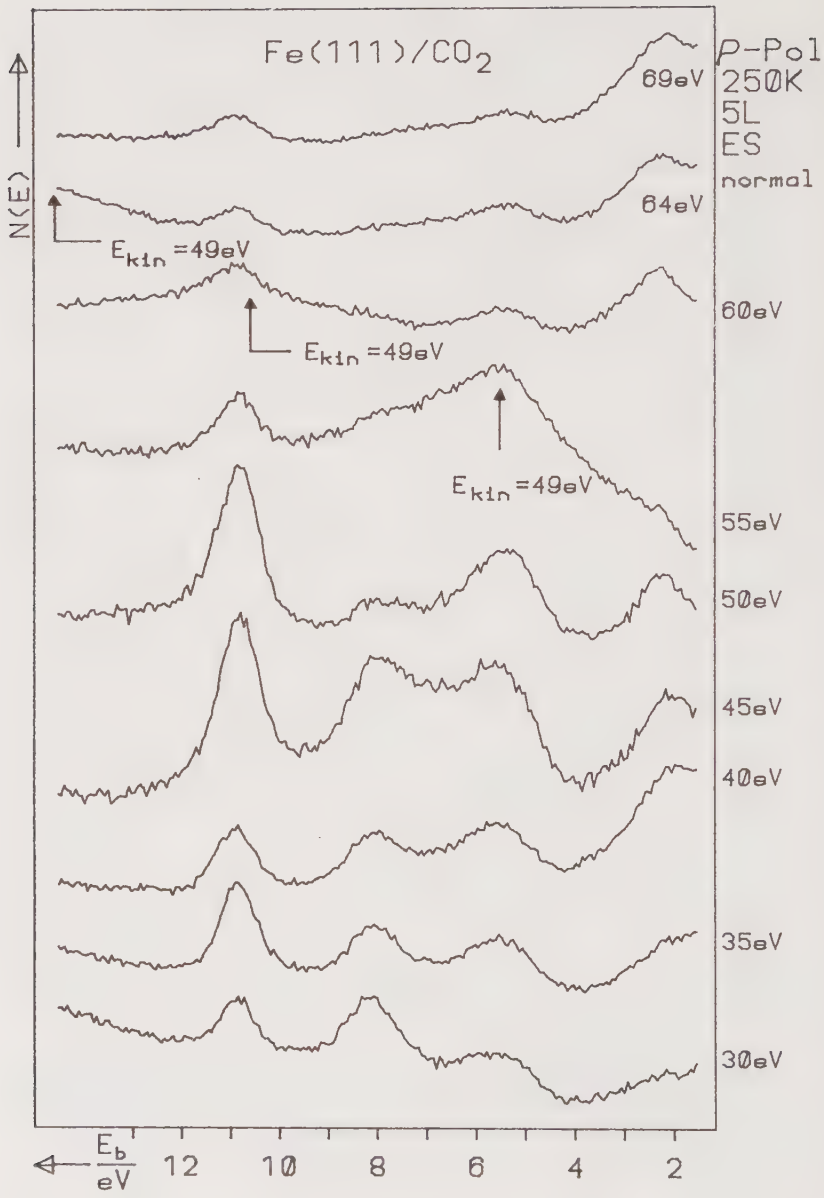


Abb. 75 PE-Spektren bei der CO_2- Adsorption bei 250 K

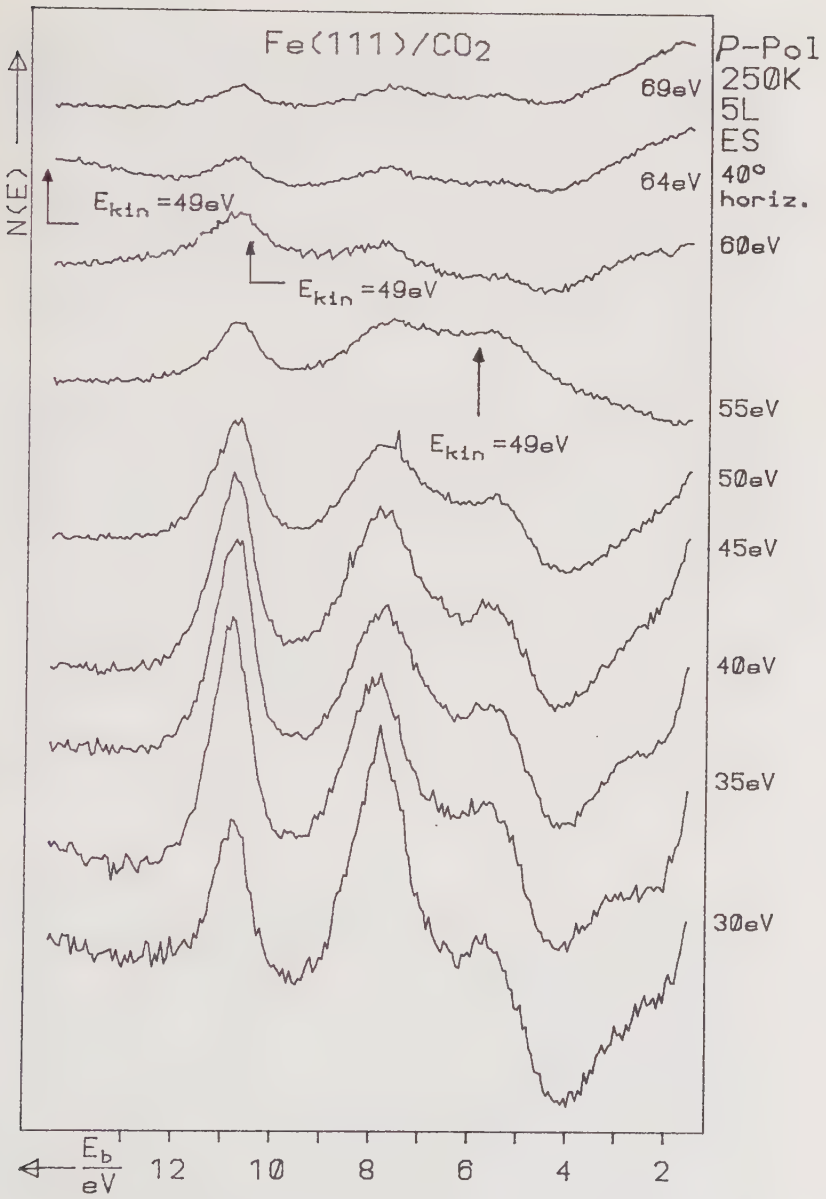


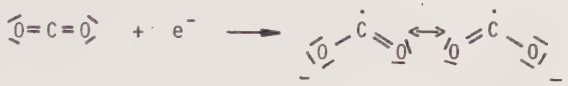
Abb. 76 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 250 K

nenenergie. Hierbei zeigen sich bei bestimmten Photonenenergien charakteristische Intensitätsmaxima, die nach Davenport /81/ auf eine resonante Anregung in einen "quasi-gebundenen" Endzustand zurückzuführen sind. Diese sogenannten σ-shape-Resonanzen sind nur durch eine A-Komponente parallel zur Molekülachse anzuregen und die Winkelabhängigkeit der Emission weist ein steiles Maximum in Richtung der Molekülachse auf. Die sich daraus für die Bestimmung der Adsorptionsgeometrie ergebenden Möglichkeiten wurden schon mehrfach angewendet /57,79,80,82,83/.

Die Abbildungen 75 und 76 zeigen zwei Energieserien der durch den CO_2-Zerfall entstandenen (CO + O)-Phase unter Normalemission bzw. unter einem Horizontal-Polarwinkel von 40°. Über 50 eV Photonenenergie beeinflußt der $M_{2,3}VV$-Auger-Übergang des Eisens (vgl. Abb. 67 und Abb.68) das Spektrum. Unter Normalemission treten für die 4σ-Emission Resonanzen bei Photonenenergien von 50 eV bzw. 35 eV auf. Die 5σ-Emission gewinnt bei 45 eV bzw. 30 eV an Intensität. In Abb. 76 (40° off) sieht man eine 4σ-Resonanz bei 35 eV und eine 5σ-Resonanz bei 30 eV (evtl. darunter, Meßwerte fehlen). Zu einer detaillierten Auswertung wären weitere Spektren nötig, insbesondere Messungen mit kleineren Schritten in der Photonenenergieserie und unter anderen Lichtpolarisationen. Im Rahmen einer Arbeitshypothese lassen sich aus Abb. 75 und Abb. 76 folgende Hinweise entnehmen:

Das deutliche Auftreten beobachtbarer Resonanzen auch bei θ_h = 40° deutet auf eine nicht streng senkrechte Orientierung der CO-Moleküle bezüglich der Oberfläche hin. Bei streng senkrechter Orientierung wäre bei θ_h = 40° kein so ausgeprägtes Resonanzverhalten zu erwarten /57/. Die beobachtete 4σ-Resonanz bei ungefähr 35 eV, wie auch die 5σ-Resonanz bei ungefähr 30 eV liegen in dem zu erwartenden Bereich (Gasphase: 33 eV bzw. 24 eV /84/). Die Resonanzen bei 50 eV bzw. 45 eV in Abb. 75 können ohne weitere Messungen nicht gedeutet werden, eventuell liegt hier ein Meß- bzw. Übertragungsfehler vor (man vergleiche die Intensität des Rauschens beim 50 eV-Spektrum mit der beim 40 eV-Spektrum).

Mit Hilfe des bisher vorgestellten experimentellen Materials konnten drei verschiedene, durch CO_2-Angebot gebildete Oberflächenspezies identifiziert werden. Bei 85 K dominiert bei höheren Gasdosen lineares, molekular adsorbiertes CO_2 auf der Oberfläche. Bei 250 K bzw. Raumtemperatur findet Zerfall in CO und O statt, und über 330 K ist eine vollständige Dissoziation in C und O zu sehen. Bleibt die Frage nach der "140 K-Spezies". Diese Spezies ist weder durch das Vorliegen von molekularem, ungestörtem CO_2 , noch durch das Vorliegen einer (CO + O)-Phase zu deuten. Auch eine Überlagerung beider Möglichkeiten würde die 140 K-Signale nicht erklären. In einem Übersichtsartikel beschäftigten sich Freund und Messmer /85/ mit der Bindung und Reaktivität des CO_2 an Metallen. In Modellrechnungen einer CO_2-Koordination an ein Ni-Atom stellte sich heraus, das die beste Beschreibung des Systems einen Ladungstransfer vom Metall zum CO_2 beinhaltet. Das zusätzliche Elektron kann nur durch das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital; $2\pi_u$) aufgenommen werden, und das sich bildende CO_2^- stabilisiert sich gemäß den Walsh-Regeln /86/ durch Aufgabe seiner $D_{\infty h}$-Symmetrie. Die übliche Schreibweise der Chemie würde den Vorgang so darstellen:



Das resonanzstabilisierte CO_2^- hat C_{2v}-Symmetrie.

Die Autoren untersuchen in /85/ verschiedene Koordinationsmöglichkeiten des CO_2^- unter Berücksichtigung der Strukturen von bekannten organometallischen CO_2-Komplexverbindungen. Weiterhin wurden die Ein-Elektronen-Energien der Elektronenzustände von linearem CO_2 und gewinkeltem CO_2^- berechnet.

In Abb. 77 werden über der gleichen Energieskala diese Ergebnisse mit zwei nach CO_2-Adsorption erhaltenen PE-Spektren verglichen. Die energetische Lage begründet sich durch die gegenseitige Anpassung der Orbitale mit größter Bindungsenergie /75/. Die Klassifizierung der Zustände des CO_2^- in Symmetrierassen bezieht sich auf eine C_{2v}-Adsorptionssymme-

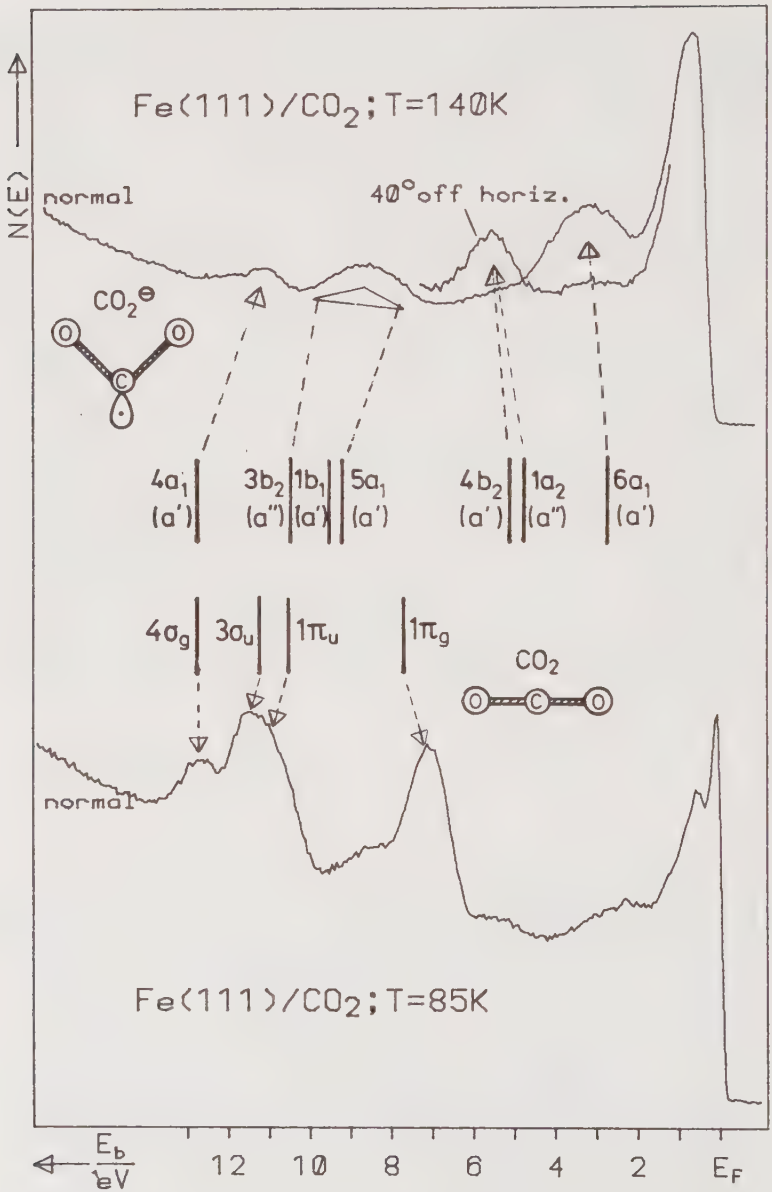


Abb. 77 Zuordnung der PE-Signale zu verschiedenen adsorbierten Spezies

trie (Koordinierung des CO_2 über den Kohlenstoff oder über beide Sauerstoffatome) bzw. in Klammern auf eine C_s-Adsorptionssymmetrie (Koordinierung über eine (CO)-Bindung).
Wie bei der Adsorption von CO_2 auf Ni(110) /75/ bei 140 K lassen sich die experimentellen Ergebnisse mit der Annahme einer gewinkelten CO_2^--Spezies auf der Oberfläche sehr gut vereinbaren. Eine Übereinstimmung der Bindungsenergien mit den berechneten Ein-Elektronen-Energien (selbst nach Anpassung der tiefstliegenden Orbitale) ist nicht zu erwarten, da dann alle Ionenzustände die gleichen Relaxationsenergien haben müßten. Man kann jedoch erwarten, daß sich das Spektrum einer gewinkelten CO_2^--Spezies über einen weiteren Energiebereich erstrecken sollte, als das vergleichbare Spektrum des linearen CO_2, was genau den experimentellen Beobachtungen entspricht. Durch das Abwinkeln des linearen CO_2 geht die Entartung der π-Orbitale verloren, aus $1\pi_g$ wird $4b_2$ und $1a_2$, aus $1\pi_u$ wird $1b_1$ und $5a_1$. Das im Fall des CO_2 unbesetzte $2\pi_u$-Orbital korreliert mit dem $6a_1$-Zustand. Insgesamt erwartet man vier energetisch separierte Gruppen von Zuständen, von denen jedoch nur drei im 140 K-Spektrum(normal) zu beobachten sind. Die fehlende Gruppe ($4b_2$ und $1a_2$) taucht erst bei von 0° verschiedenen Polarwinkeln auf. In diesen Emissionsrichtungen verschwindet die "$6a_1$-Emission". Die Intensität der Photoelektronen aus totalsymmetrischen Zuständen ($6a_1$, $5a_1$, $4a_1$ bzw. a') sollte bei P-Polarisation in Normalemission ein Maximum zeigen, die Intensität aus nicht totalsymmetrischen Zuständen sollte in "off-normal"-Richtung anwachsen. Das Experiment steht auch hierzu in guter Übereinstimmung. Einzig das dem $4a_1$-Zustand zugeordnete Signal zeigt eine Abweichung, die aber auch durch die Anwesenheit von geringen Mengen CO auf der Oberfläche hervorgerufen werden könnte (4σ:11 eV). Das nahezu vollständige Fehlen der 5,5 eV-Bande in Normalemission spricht für eine C_{2v}-Adsorptionsgeometrie.
Weitere Hinweise auf die Möglichkeit des Vorliegens einer gewinkelten CO_2^--Spezies ergeben sich aus den Experimenten zur CO-Oxidation /87/. Es konnte gezeigt werden, daß an Übergangsmetallen die Oxidation über einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus verläuft, das heißt, beide Reaktionspartner lie-

gen in adsorbierter Form vor /88,89,90/. Die beobachtete Dissoziation des CO_2 an der Fe(111)-Fläche stellt somit genau die umgekehrte Reaktion dar. Um von der gemeinsamen Adsorption von CO (senkrecht zur Oberfläche) und O zum linearen CO_2 zu kommen, wird in /87/ ein gewinkelter Übergangszustand postuliert. Dies erscheint auch bei der umgekehrten Reaktion als plausibel. Der gravierende Unterschied ist jedoch, daß die postulierte gewinkelte Spezies in /87/ eher den Charakter eines aktivierten Übergangszustandes hat, in vorliegendem Fall wie auch bei der Adsorption von CO_2 auf Ni(110) aber offensichtlich einen (meta)stabilen Zustand in einer "Energiemulde" darstellt.

Auch die IR-Spektroskopie an CO_2-Übergangsmetallkomplexen in einer Tieftemperatur-Matrix /91/ deutet auf eine gewinkelte CO_2-Form in Wechselwirkung mit dem Metall hin. Bei der Koordinierung in C_{2v}-Symmetrie wie auch in C_s-Symmetrie wird die Frequenz der asymmetrischen Streckschwingung des linearen CO_2 von ursprünglich 2350 cm^{-1}/92/ stark abgesenkt, im Falle der C_s-Symmetrie sind aufgrund der unterschiedlichen C-O-Bindungslängen zwei verschiedene Schwingungsfrequenzen zu erwarten. In /91/ wurden am System Fe/CO_2 tatsächlich zwei Banden bei 1600 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} beobachtet. Im Fall der Adsorption an Metalloberflächen kann auch die schwingungsauflösende EEL-Spektroskopie weitere Hinweise liefern. Wie aktuelle Messungen am System $Ni(110)/CO_2$ zeigen /93,75/, sind bei 140 K Adsorptionstemperatur Signale im entsprechenden Frequenzbereich nachzuweisen.

Es steht außer Zweifel, daß die in diesem Kapitel beschriebene "140 K-Spezies" identisch mit der in Kapitel 5.2.1 mit "?" bezeichneten Spezies und der von Spieß /11/ postulierten Carbonatspezies ist. Die Bildung carbonatähnlicher Spezies konnte bisher nur bei der Coadsorption von O und CO_2 beobachtet werden /94/. Die Carbonatbildung findet bevorzugt an edleren Übergangsmetallen statt. Die Art des Reaktionsweges (Carbonatbildung oder Dissoziation in CO und O) wird, wie in /85/ und /87/ herausgestellt, wesentlich durch die Bindungsstärke der Sauerstoff-Metallbindung beeinflußt. Das gleiche gilt für die CO-Oxidation. Aufgrund der bekannt hohen Bindungsenergie des Sauerstoffs an Eisen und der vorge-

stellten experimentellen Ergebnisse erscheint eine durch CO_2 induzierte Carbonatbildung bei 140 K am Fe(111) als unwahrscheinlich.

Die Signale bei 3,1 eV, 5,5 eV und 8,7 eV sind auch schon bei 85 K Adsorptionstemperatur zu sehen. Auch das winkelabhängige Verhalten dieser Signale, die natürlich durch die hohen Intensitäten der CO_2-Signale überdeckt werden, läßt den Schluß zu, daß bei 85 K beide Spezies nebeneinander vorliegen.

6.1.5 CO_2-Adsorption bei 100 K

In Abb. 78 und Abb. 79 sind zwei Winkelserien der 100 K-Adsorptionsphase mit P- bzw. S-Polarisation des Lichtes dargestellt. Die auf den ersten Blick etwas verwirrende Vielzahl von Signalen läßt sich eindeutig als Kombination der Signale von linearem CO_2 und denen des gewinkelten CO_2^- erklären. Bei dieser Temperatur hat sich, verglichen mit 85 K, das Verhältnis von linearem CO_2 zu der gewinkelten Spezies zugunsten des CO_2^- verändert. Die Signale liegen bei 3,2 eV, 5,4 eV, 8,7 eV und 11 eV (CO_2^- mit entsprechender Winkelabhängigkeit), sowie bei 7,5 eV, 11,8 eV und 13,2 eV. Die letzteren drei Signale sind dem linearen CO_2 zuzuordnen (vgl. Abb. 71).

In /85/ wurde auf die mögliche Wechselwirkung von CO_2 mit CO_2^- hingewiesen. In der Gasphase ist ein Addukt der Form $CO_2 \cdot CO_2^-$ nachgewiesen worden /95/, der Effekt der Wechselwirkung kann als eine Art Solvatation der CO_2^--Ionen durch umgebende, ungestörte Moleküle verstanden werden. Durch die Anwesenheit der linearen CO_2-Moleküle wird die CO_2^--Phase energetisch stabilisiert. In diesem Sinne ist die Beobachtung vom Vorliegen beider Spezies nebeneinander bei niedrigen Temperaturen auf der Fe(111)-Fläche gut zu verstehen. Die beschriebene Wechselwirkung mit dem gewinkelten CO_2^- könnte überhaupt die Triebkraft für die Anlagerung von linearem CO_2 darstellen, so daß die diesbezügliche Inaktivität der Fe(110)-Fläche durch die fehlende Möglichkeit, CO_2^- zu bilden, bedingt wird.

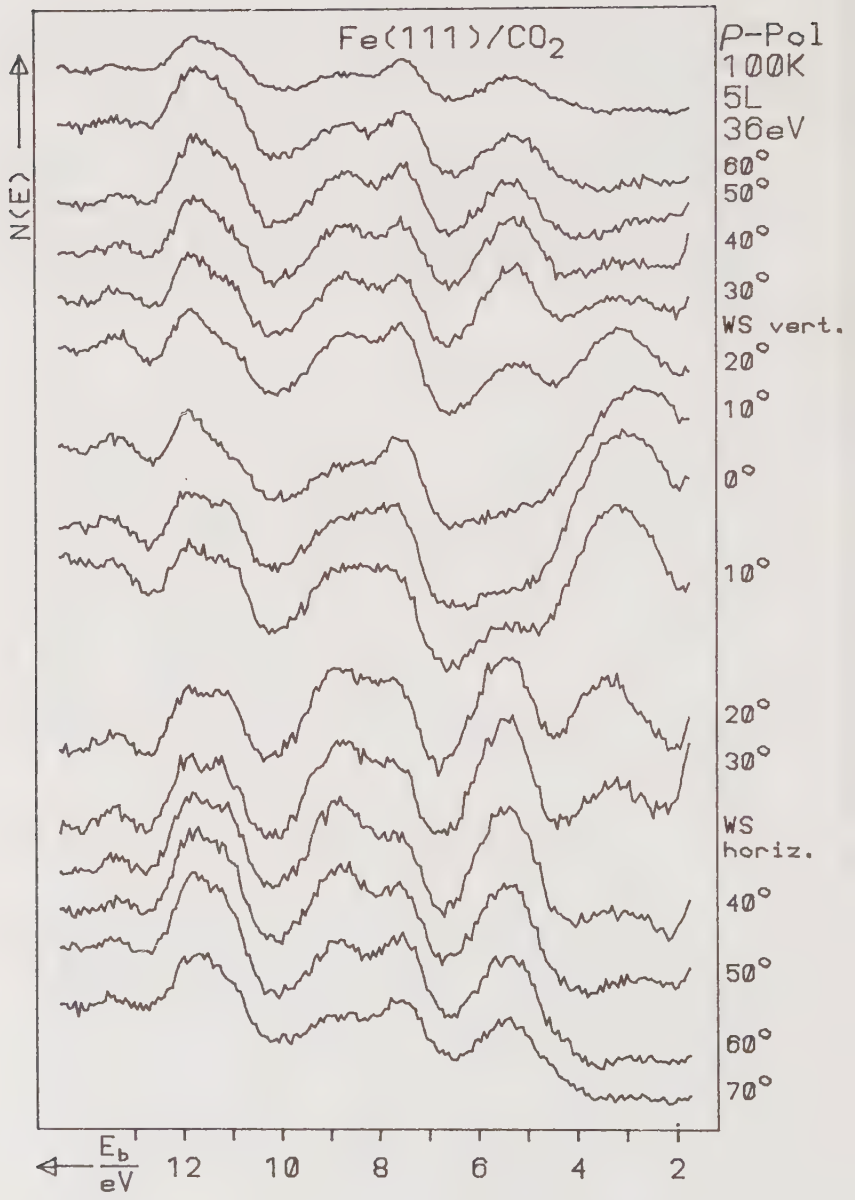


Abb. 78 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 100 K

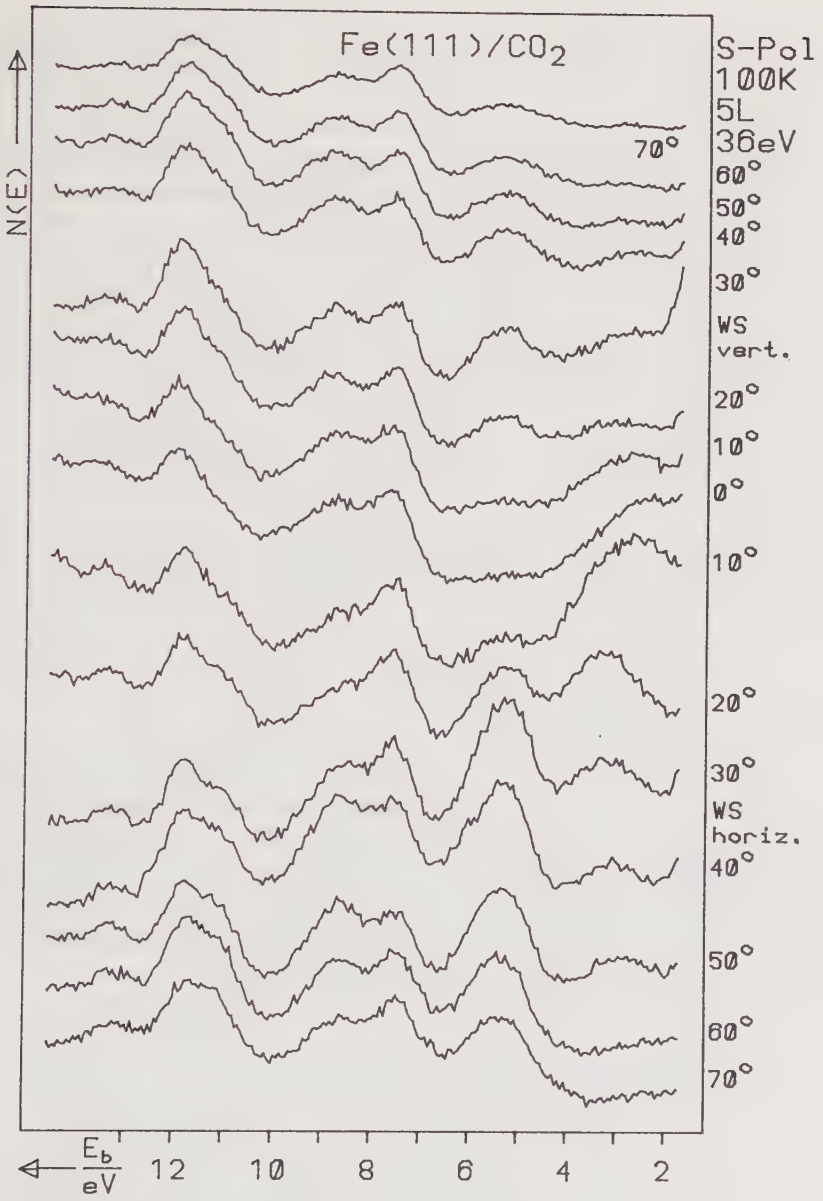


Abb. 79 PE-Spektren bei der CO_2-Adsorption bei 100 K

6.1.6 Vergleich der Resultate mit denen aus dem Erlanger Institut

Die Ergebnisse aus Erlangen lassen sich unter Berücksichtigung der unerschiedlichen experimentellen Möglichkeiten mit den Berliner Resultaten sehr gut vereinbaren. Die mit der beschränkten Aussagekraft der winkelintegrierenden He(I)-UP-Spektroskopie (unter Verwendung der LEED-Optik) formulierten Arbeitshypothesen erwiesen sich als zutreffend und konnten in wesentlichen Teilen verfeinert werden. Die Deutung der "140K-Spezies" als gewinkelte CO_2^--Spezies steht auch in Einklang mit der gemessenen Erhöhung des Austrittspotentials der Oberfläche bei 140 K Adsorptionstemperatur. Neueste Messungen am System Ni(110)/CO_2 entsprechen fast völlig den in Abb. 47 gezeigten Ergebnissen /67/.

Zur endgültigen Absicherung der gezogenen Schlußfolgerungen sind selbstverständlich noch weitere Experimente notwendig, wenn möglich mit Hilfe der unterschiedlichsten Methoden der Oberflächenforschung. Nur so läßt sich ein detaillierter Einblick in die tatsächlich an der Oberfläche ablaufenden Vorgänge erhalten.

Die Gegenüberstellung der am Fe(111) erhaltenen spektroskopischen Ergebnisse zu neuesten UPS-Messungen an polykristallinen Eisenfilmen zeigt eindeutige Parallelen im Adsorptionsverhalten bei beiden Systemen /96/. Die Messungen sind momentan im Gange und versprechen weitere Aufschlüsse in der strittigen Frage, inwieweit Vergleiche des Adsorptionsverhaltens einkristalliner Oberflächen mit dem von polykristallinen Oberflächen zulässig sind.

7 Zusammenfassung

In vorliegender Arbeit wurden die Adsorptionssysteme Fe(110), Fe(110) gestuft, Fe(111) / CO, CO_2 untersucht. Zur Anwendung kamen die Beugung langsamer Elektronen (LEED), die Photoelektronenspektroskopie (PES) sowie die Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (EELS). Die Messung von Austrittspotentialänderungen erfolgte teilweise mit der Schwingkondensatormethode.

Mit Hilfe einer LEED-Analyse konnte ein Oberflächenmodell für die durch Kryptonionenbeschuß "aufgerauhte" Fe(110)-Oberfläche aufgestellt werden. Das Modell entspricht einer gestuften Oberfläche mit einer Stufenbreite von ca. 1 nm (entsprechend 5 bis 6 Atomreihen), einer Stufenhöhe von 0,20 nm (entsprechend dem Netzebenenabstand der (110)-Flächen) und einer Stufenkantenorientierung parallel zur <001>-Gittergeraden. Die Stufensequenz läßt sich als eine unregelmäßige auf-und-ab-Folge beschreiben. Die gestufte Oberfläche hat ein um 550 mV kleineres Austrittspotential als die glatte Fe(110)-Oberfläche, ist bei Raumtemperatur stabil und kann durch Aufheizen bis 500 K in die ungestörte Fe(110)-Oberfläche überführt werden.

EELS-Messungen am System Fe(110)/CO bei Raumtemperatur zeigen die molekulare Adsorption von CO bei dieser Temperatur, bei höheren Temperaturen findet Zerfall des CO in C und O statt. Die Messung von adsorbatinduzierten Austrittspotentialänderungen unterstützt die Annahme vom Auftreten verschiedener CO-Adsorptionsphasen bei verschiedenen Temperaturen. Auf der Fe-(111)-Oberfläche muß bereits bei Raumtemperatur mit dem Zerfall des CO gerechnet werden, der Literaturwert einer Geschwindigkeitskonstanten des Zerfalls von 0,02 min^{-1} bei 330 K bestätigt sich. PES-Messungen bei tieferen Temperaturen geben Hinweise auf das Vorhandensein verschiedener CO-Adsorptionsplätze auf der Fe(111)-Oberfläche. Die Elektronenenergieverluste des molekular adsorbierten CO können durch elektronische Übergänge erklärt werden.

Bei der Adsorption von CO_2 auf der Fe(111)-Oberfläche treten temperaturabhängig vier verschiedene Adsorptionsspezies auf.

Bei 77 K überwiegt eine schwach gebundene CO_2-Phase mit ungestörtem, linearem Molekülaufbau in einer liegenden Adsorptionsgeometrie. Bei Temperaturen um 140 K herrscht eine Oberflächenspezies vor, die als gewinkelte CO_2^--Spezies beschrieben werden kann und einen Precursor für die nachfolgende Dissoziation in CO und O darstellt. Diese Zerfallsprodukte treten bei Temperaturen zwischen 200 K und 300 K auf. Ab 300 K beobachtet man einen vollständigen Zerfall in C und O. Allgemein findet man beim Aufheizen eines bei tieferen Temperaturen hergestellten Adsorbates auf eine höhere Temperatur T die gleichen Oberflächenspezies wie bei der direkten Adsorption bei T.

Bei einer Temperatur von 77 K läßt sich CO_2 in fester Form auf der Fe(111)-Oberfläche kondensieren, das PE-Spektrum des Kondensates ist mit dem Gasphasenspektrum zu vergleichen. Auch die beobachteten Elektronenenergieverluste können elektronischen Übergängen in der Gasphase zugeordnet werden.

8 Literatur

/1/ G. Ertl, J. Vac. Sci. Technol. A 1 (1983) 1247.
/2/ R. B. Anderson, The Fischer Tropsch Synthesis, Academic Press, Orlando 1984.
/3/ J. Ertel, Dissertation, Universität Erlangen 1978.
/4/ G. Wedler and J. Ertel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 87 (1983) 469.
/5/ G. Wedler, K. G. Kolb, G. Mc Elhiney and W. Heinrich, Appl. Surface Sci. 2 (1978) 30.
/6/ G. Rau, Dissertation, Universität Erlangen 1983.
/7/ R. Dziembay and G. Wedler, Surface Sci. 134 (1983) 283.
/8/ R. Bauer, persönliche Mitteilung.
/9/ H. Ruhmann, Dissertation, Universität Erlangen 1981.
/10/ M. Schäff, Dissertation, Universität Erlangen 1985.
/11/ W. Spieß, Dissertation, Universität Erlangen 1984.
/12/ Betriebsanleitung für den Commodore 4032.
/13/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 59 AI, Verlag Chemie, Berlin 1933.
/14/ G. Ertl, M. Grunze, M. Weiss, J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 314.
/15/ F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze and W. Weiss, J. Catal. 49 (1977) 18.
/16/ G. P. Harper, D. Cuomo and H. J. Kaufman, J. Vac. Sci. Technol. 21 (1982) 725.
/17/ L. Gonzales and R. Miranda, Surface Sci. 119 (1982) 61.
/18/ W. Spieß, H. Behner, G. Wedler and D. Borgmann in : Proc. 3S'85, Symp. on Surface Science, Obertraun, Austria, 1985, p.88.
/19/ M. Henzler, Surface Sci. 22 (1970) 12.
/20/ G. E. Rhead, Surface Sci. 68 (1977) 20.
/21/ L. K. Verheij, Surface Sci. 114 (1982) 667.
/22/ M. Henzler, Appl. Surface Sci. 11 (1982) 450.
/23/ M. Henzler, Appl. Phys. A 34 (1984) 205.
/24/ K. D. Gronwald and M. Henzler, Surface Sci. 117 (1982) 180.
/25/ M. Henzler, Appl. Phys. 9 (1976) 11.
/26/ M. Henzler in : Electron Spectroscopy for Surface Analysis, Ed. H. Ibach, Springer, Berlin 1977, p. 117.

/27/ M. Henzler, Surface Sci. 19 (1970) 159.
/28/ K. Besocke and H. Wagner, Surface Sci. 52 (1975) 653.
/29/ H. D. Shih, F. Jona, U. Bardi and P M, J. Phys. C 13 (1980) 3801.
/30/ J. E. Houston and R. L. Park, Surface Sci. 26 (1971) 269.
/31/ M. Presicci and T. M. Lu, Surface Sci. 141 (1984) 233.
/32/ J. J. Bellina and H. E. Farnsworth, J. Vac. Sci. Technol. 9 (1972) 616.
/33/ E. Schmiedl, Dissertation, Universität Erlangen 1983.
/34/ G. Wedler, C. Wölfing and P. Wißmann, Surface Sci. 24 (1971) 302.
/35/ B. Poelsema, L. K. Verheij and G. Comsa, Phys. Rev. Letters 53 (1984) 2500.
/36/ P. Hahn, J. Clates and M. Henzler, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2079.
/37/ D. U. Turner, Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley Interscience, London 1970.
/38/ W. L. Jorgensen, L. Salem, The Organic Chemist's Book of Orbitals, Academic Press, New York 1973.
/39/ Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 14 Teil C, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
/40/ C. A. Burrus, J. Chem. Phys. 28 (1958) 427.
/41/ G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
/42/ B. Feuerbacher, B. Fitton, R. F. Willis, Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces, John Wiley & Sons, Chichester 1978.
/43/ H. Ibach and D. L. Mills, Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York 1982.
/44/ H. Papp, Habilitation, Universität Erlangen 1979.
/45/ P. Feulner and D. Menzel, J. Vac. Sci. Technol. 17 (2) (1980) 662.
/46/ A. Baalmann, Dissertation, Universität Osnabrück 1984.
/47/ K. Yoshida and G. A. Somorjai, Surface Sci. 75 (1978) 46.
/48/ G. Broden, G. Gafner, H. P. Bonzel, Appl. Phys. 13 (1977) 333.
/49/ H.-J. Freund, W. Spieß, H. Behner and G. Wedler, C. M. Kao and R. P. Messmer, Phys. Rev. B 33 (1986) 5228.

/50/ A. Spitzer and H. Lüth, Surface Sci. 118 (1982) 121.
/51/ R. E. Huffmann, J. C. Larrabee and Y. Tanaka, J. Chem. Phys. 46 (1967) 2213.
/52/ G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2771.
/53/ C. Benndorf, B. Krüger, F. Thieme, Surface Sci. 163 (1985) L675.
/54/ C. Leygraf and S. Ekelund, Surface Sci. 40 (1973) 609.
/55/ E. S. Jensen, C. W. Seabury and T. N. Rhodin, Solid State Comm. 35 (1980) 581.
/56/ E. S. Jensen, T. N. Rhodin, Phys. Rev. B 27 (1983) 3338.
/57/ P. Hoffmann, J. Gossler, A. Zartner, M. Glanz and D. Menzel, Surface Sci. 161 (1985) 303.
/58/ D. Saddei, H.-J. Freund, G. Hohlneicher, Surface Sci. 95 (1980) 527.
/59/ H. Kuhlenbeck, M. Neumann and H.-J. Freund, Surface Sci. submitted.
/60/ M. Textor, I. D. Gay and R. Mason, Proc. Roy. Soc. A 356 (1977) 37.
/61/ Y. Sakisaka, T. Komeda, T. Miyano and M. Onchi, S. Masuda, and Y. Harado, Y. Yagi and H. Kato, Surface Sci. 164 (1985) 220.
/62/ U. Seip, M.-C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers and G. Ertl, Surface Sci. 139 (1984) 29.
/63/ H. Conrad, G. Ertl and J. Küppers, Surface Sci. 76 (1978) 323.
/64/ G. Alshorachi and G. Wedler, Appl. Surface Sci. 20 (1983) 279.
/65/ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
/66/ A. Spitzer and H. Lüth, Surface Sci. 102 (1981) 29.
/67/ H.-J Freund, persönliche Mitteilung.
/68/ L. Åsbrink, C. Fridh and E. Lindholm, Chem. Phys. 27 (1978) 159.
/69/ J. A. D. Matthew and R. A. Wille and F. P. Netzer, Surface Sci. 67 (1977) 269.
/70/ F. Solymosi and J. Kiss, Surface Sci. 149 (1985) 17.

/71/ Chuang C. Chang, Analytical Auger Electron Spectroscopy in: Characterization of Solid Surfaces, Ed. P. F. Kane and G. B. Larrabee, Plenum Press, New York 1978.

/72/ F. J. Himpsel, P. Heinmann and D. Eastman, J. Appl. Phys. 52 (3) (1981) 1658.

/73/ Y. Sakasika, Thor Rhodin and D. Mueller, Solid State Comm. 53 (1985) 793 und Referenzen 16 - 20 darin.

/74/ H.-J. Fock, H.-J. Lau, E. F. Koch, Chem. Phys. 83 (1984) 377.

/75/ B. Bartos and H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck and M. Neumann, H. Lindner and K. Müller, Surface Sci. submitted.

/76/ A. Liebsch, Angle resolved Photoemission from Solids, in /42/.

/77/ B. Bartos und H.-J. Freund, H. Kuhlenbeck und M. Neumann, unveröffentlichte Ergebnisse.

/78/ K. Jacobi and H. H. Rotermund, Surface Sci. 133 (1983) 401.

/79/ S. R. Bare, K. Griffiths, P. Hoffmann, D. A. King, G. L. Nyberg and N. V. Richardson, Surface Sci. 120 (1982) 367:

/80/ R. Miranda and K. Wandelt and D. Rieger and R. D. Schnell, Surface Sci. 139 (1984) 430.

/81/ J. W. Davenport, Phys. Rev. Letters 36 (1976) 945.

/82/ C. L. Allyn, T. Gustafsson and E. W. Plummer, Solid State Comm. 28 (1978) 85.

/83/ C. W. Seabury, T. N. Rhodin, M. M. Traum, R. Benbow and Z. Hurych, Surface Sci. 97 (1980) 363.

/84/ E. W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat and D. Eastman, Phys. Rev. A 15 (1977) 2339.

/85/ H.-J. Freund and R. P. Messmer, Surface Sci. in press. (1986).

/86/ A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 2226 (1953).

/87/ T. Engel and G. Ertl, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogenous Catalysis, Ed. D. A. King, D. P. Woodruff, Elsevier, Amsterdam 1982, Vol. 4 p. 92.

/88/ T. Engel and G. Ertl, Adv. Catalysis 28 (1979) 1

/89/ T. Engel and G. Ertl, J. Chem. Phys. 69 (1978) 1267.

/90/ H. Conrad, G. Ertl and J. Küppers, Surface Sci. 140 (1984) L239.
/91/ J. Mascetti and M. Tranquille, Surface Sci. 156 (1985) 201.
/92/ G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra, D. van Nostrand Publ. Comp., New York 1945.
/93/ H. Lindner, K. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
/94/ Referenzen 10, 14 - 21 in /85/.
/95/ Referenzen 53 - 55 in /85/.
/96/ M. Pirner, persönliche Mitteilung.
/97/ Die Programmlisten befinden sich unter den Unterlagen der Apparatur.
/98/ Korrekturfaktor 1,2 laut Unterlagen zum VARIAN- Ionisationsmanometer.
/99/ K. Siegbahn et al., ESCA Applied to free Molecules, North Holland Publ. Comp. , London 1969.

Lebenslauf

Heinrich Behner

14. Juni 1958	geboren in Hagenau als erster Sohn des Stud. Dir. Joseph Behner und seiner Frau Stud. Dir. Ruth Behner geb. Eberl
1964 bis 1968	Besuch der Grundschule in Baiersdorf
1968 bis 1976	Besuch des Christian-Ernst-Gymnasiums in Erlangen
1976	Reifeprüfung und Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
1979	Vordiplomprüfung
1982	Diplomprüfung
Mai 1982 bis April 1983	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wedler am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II
Mai 1982 bis April 1983	Anstellung als studentische Hilfskraft
Mai 1983	Beginn der Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wedler und Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter
September 1984	Eheschließung mit Silvia Jäger
seit 1976	Freistellung vom Wehrdienst für die Bundesanstalt Technisches Hilfswerk (THW)

MIKROFILMSERVICE SELBSCH DRUCK & VERLAG
Fliederweg 6 8521 Langensendelbach Telefon:09133/3338